

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
COLLECTION DE THESES DE LA FACULTE DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIERE THESE

**Etude radiocristallographique quantitative des transformations
ordre-désordre dans les alliages Cadmium-Magnésium.**

DEUXIEME THESE

La décomposition spinodale d'après CAHN : aspect théorique et expérimental

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Physiques

par

Claude FRANTZ

Licencié ès-Sciences Physiques

Assistant (E.N.S.M.I.M.)

soutenues le 9 Juin 1970, devant la Commission d'Examen

JURY :

Membres du Jury :

Président : M. le Doyen J. AUBRY

Examineurs : MM. les Professeurs R. FAIVRE

F. DAVOINE

Monsieur M. GANTOIS

Invité : M. le Professeur A. GUINIER

1970

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DE THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE

**Etude radiocristallographique quantitative des transformations
ordre-désordre dans les alliages Cadmium-Magnésium.**

DEUXIÈME THÈSE

La décomposition spinodale d'après CAHN : aspect théorique et expérimental

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Physiques

par

Claude FRANTZ

Licencié ès-Sciences Physiques

Assistant (E.N.S.M.I.M.)

soutenues le 9 Juin 1970, devant la Commission d'Examen

JURY :

Membres du Jury :

Président : M. le Doyen J. AUBRY

Examineurs : MM. les Professeurs R. FAIVRE

F. DAVOINE

Monsieur M. GANTOIS

Invité : M. le Professeur A. GUINIER

1970

— 1875 —

STUDIE INDE HISTORIE VAN DE NEDERLANDSE
RECHTERSPRAKTIJK

— 1875 —

LA CHRONOLOGIE DES ANNEES 1875 : ANNEE DE LA RECHERCHE DE LA RECHERCHE

CHRONOLOGIE DE LA RECHERCHE DE LA RECHERCHE DE LA RECHERCHE
DE LA RECHERCHE DE LA RECHERCHE DE LA RECHERCHE

— 1875 —

STUDIE INDE HISTORIE VAN DE NEDERLANDSE
RECHTERSPRAKTIJK

— 1875 —

— 1875 —

STUDIE INDE HISTORIE VAN DE NEDERLANDSE
RECHTERSPRAKTIJK



— 1875 —

STUDIE INDE HISTORIE VAN DE NEDERLANDSE
RECHTERSPRAKTIJK

— 1875 —

STUDIE INDE HISTORIE VAN DE NEDERLANDSE
RECHTERSPRAKTIJK

— 1875 —

STUDIE INDE HISTORIE VAN DE NEDERLANDSE
RECHTERSPRAKTIJK

— 1875 —

— 1875 —

1875

ANNEE SCOLAIRE 1969 - 1970

Doyen : M. AUBRYAssesseur : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE
EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MAL-
LEMAN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT
CHAPELLE - GUERIN - WAHLMaître de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Mle MATHIEUPROFESSEURS

MM. ROUBAULT	<i>Géologie</i>	GAYET	<i>Physiologie</i>
VEILLET	<i>Biologie animale</i>	HADNI	<i>Physique</i>
BARRIOL	<i>Chimie Théorique</i>	*BASTICK	<i>Chimie</i>
BIZETTE	<i>Physique</i>	DUCHAUFOUR	<i>Pédologie</i>
GUILLIEN	<i>Electronique</i>	GARNIER	<i>Agronomie</i>
LEGRAS	<i>Mécanique Rationnelle</i>	NEEL	<i>Chimie Organique Indust.</i>
BOLFA	<i>Minéralogie</i>	BERNARD	<i>Géologie Appliquée</i>
NICLAUSE	<i>Chimie</i>	*CHAMPIER	<i>Physique</i>
FAIVRE	<i>Physique Appliquée</i>	*GAY	<i>Chimie Biologique</i>
AUBRY	<i>Chimie Minérale</i>	STEPHAN	<i>Zoologie</i>
COPPENS	<i>Radiogéologie</i>	*CONDE	<i>Zoologie</i>
DUVAL	<i>Chimie</i>	*WERNER	<i>Botanique</i>
FRUHLING	<i>Physique</i>	EYMARD	<i>Calcul Différentiel & Intégral</i>
HILLY	<i>Géologie</i>	LEVISALLES	<i>Chimie Organique</i>
LE GOFF	<i>Génie Chimique</i>	FELDEN	<i>Physique</i>
SUHNER	<i>Physique Expérimentale</i>	*GOSSE	<i>Mécanique Physique</i>
CHAPON	<i>Chimie Biologique</i>	DAVOINE	<i>Physique (ENSMIM)</i>
HEROLD	<i>Chimie Minérale Indust.</i>	HORN	<i>Physique (1er Cycle)</i>
SCHWARTZ B.	<i>Exploitation Minière</i>	*ROCCI	<i>Géologie</i>
MALAPRADE	<i>Chimie</i>	DELPUECH	<i>Chimie Physique</i>
*MANGENOT	<i>Botanique</i>		

N *Chimie Biologique*
N *Mécanique Appliquée*
N *Analyse Supérieure*
N *Méthodes Mathématiques de la Physique*
N *Mécanique Rationnelle*

(*) *Professeur titulaire à titre personnel*

PROFESSEURS SANS CHAIRE

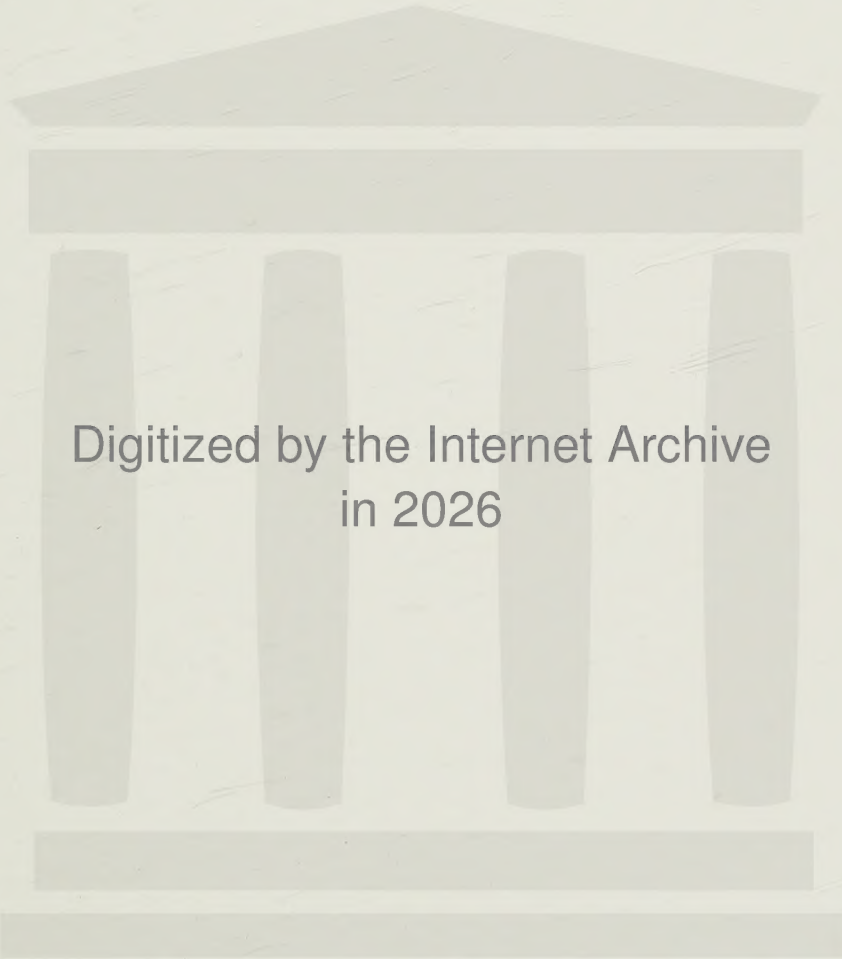
Mme BASTICK	<i>Chimie P.C. Epinal</i>	BALESSENT	<i>Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)</i>
MM. GUDEFIN	<i>Physique</i>		
VUILLAUME	<i>Psychophysiologie</i>	BLAZY	<i>Minéralogie Appliquée (ENSG)</i>
FRENTZ	<i>Biologie Animale</i>	JANOT	<i>Physique P.C. Epinal</i>
MARI	<i>Chimie (ISIN)</i>	CACHAN	<i>Entomologie Appliquée (ENSA)</i>
AUROUZE	<i>Géologie</i>	JACQUIN	<i>Pédologie et Chimie agricoles</i>
DEVIOT	<i>Physique du Solide</i>	MAINARD	<i>Physique M.P.</i>
FLECHON	<i>Physique P.C.</i>	MARTIN	<i>Chimie P.C.</i>
Mle HUET	<i>Mathématiques C.B.G</i>	PAULMIER	<i>Mécanique Expérimentale</i>
VIGNES	<i>Métallurgie</i>	PROTAS	<i>Minéralogie</i>
JURAIN	<i>Géologie C.B.G</i>		

MAITRE DE CONFERENCES

MM. JOZEFOWICZ	<i>Physico-Chimie</i>	ROQUES	<i>Chimie Minérale</i>
RIVAIL	<i>Chimie Appliquée (UCES)</i>	FERRIER	<i>Mathématiques</i>
VILLERMAUX	<i>Génie Chimique</i>	GILORMINI	<i>Mécanique (ISIN)</i>
METCHE	<i>Biochimie appl. (Brasserie)</i>	DEXHEIMER	<i>Botanique</i>
PAIR	<i>Mathématiques Appliquées</i>	CASTRO	<i>Chimie Organique</i>
BAUMANN	<i>Physique 1er Cycle</i>	N.	<i>Mécanique des fluides (ISIN)</i>
DURAND	<i>Physique</i>	N.	<i>Mathématiques</i>
GRANGE	<i>Physique (ISIN)</i>	N.	<i>Mathématiques P.C.</i>
DEPAIX	<i>Probabilités et statist.</i>	N.	<i>Mathématiques C.B.G.</i>
BAVEREZ	<i>Chimie (ENSIC)</i>	N.	<i>Physiologie Animale</i>
CHAMBON	<i>Exploit. Minière (Mines)</i>	N.	<i>Mathématiques M.P.</i>
HUSSON	<i>Physique (ENSEM)</i>	N.	<i>Chimie Organique</i>
WEISSLINGER	<i>Physique</i>	N.	<i>Chimie (ENSIC)</i>
GERL	<i>Physique (ENSEM)</i>	N.	<i>Mathématiques</i>

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN - NOVERRAZ - OVAERT - ROYER - WEBER -



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555807_0013

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR René FAIVRE

Hommage respectueux.

AVANT - PROPOS

L'étude du mécanisme des transformations ordre-désordre est depuis plusieurs années un des thèmes de recherche important de notre laboratoire. Les alliages binaires et ternaires de type or-cuivre et les alliages fer-aluminium ont fait l'objet des études les plus approfondies. Le diagramme d'équilibre des alliages binaires a été établi par A. Pianelli qui met en évidence une nouvelle structure à antiphases périodiques au voisinage de la composition AuCu_3 (1). Une étude radiocristallographique quantitative des compositions remarquables AuCu et AuCu_3 et de certains alliages or-cuivre-nickel a permis à M. Gantois (2) de préciser la nature de l'ordre à grande et à courte distance. Grâce à des mesures calorimétriques effectuées sur ces mêmes alliages, J. Hertz a pu relier les paramètres d'ordre à certaines grandeurs thermodynamiques telles que l'enthalpie et l'entropie. Les relations établies entre ces grandeurs lui ont permis de faire une analyse critique des diverses théories proposées pour expliquer les transformations ordre-désordre (3).

Il a semblé intéressant d'étendre ces études à des alliages de structure différente. Aussi nous sommes nous intéressé à ceux qui cristallisent dans le système hexagonal compact. Comme dans le cas des alliages or-cuivre, la compréhension du mécanisme de la transformation nécessite à la fois une étude radiocristallographique et une étude thermodynamique simultanée.

C'est dans cet esprit que nous avons abordé l'étude des transformations des alliages cadmium-magnésium en nous fixant comme objectif l'étude radiocristallographique quantitative aussi complète que possible des états ordonnés à grande et à

courte distance. Le mémoire de thèse que nous présentons rend compte de ces résultats et des interprétations que nous en donnons. L'étude calorimétrique est techniquement difficile. Elle vient d'être entreprise dans notre laboratoire.

Avant d'aborder l'étude des états ordonnés à grande et à courte distance, nous avons dû établir avec précision le diagramme de transformation dans l'état solide de ces alliages. Il était jusqu'ici mal connu. L'impossibilité de conserver par trempe, à la température ordinaire, les états d'équilibre obtenus à haute température, nous a imposé d'effectuer toutes les expériences de diffraction et de diffusion des rayons X directement à la température de l'équilibre. Nous tenons, à ce sujet, à remercier Monsieur A. Pianelli, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui a mis à notre disposition, pendant que notre groupe de travail (4) construisait deux chambres de diffraction à basse et à haute température bien adaptées aux mesures précises d'intensité, un ensemble constitué d'un goniomètre et d'un four Rigaku-Denki dont il a mis au point à la fois l'automatisation des mesures et la régulation thermique programmée (5).

Nous avons rassemblé dans le chapitre I tout ce qui concerne la préparation des alliages et les dispositifs de mesure des intensités des rayons X diffractés et diffusés.

Au chapitre II, nous présentons les structures cristallographiques des phases ordonnées et désordonnées, définissons les paramètres d'ordre à grande et à courte distance et établissons les expressions théoriques des intensités diffractées et diffusées.

Le chapitre III est consacré à l'établissement du diagramme de transformation dans l'état solide des alliages cadmium-magnésium, à l'étude de l'influence de contraintes hétérogènes et à l'interprétation des processus de transformation de l'alliage équiatomique CdMg. Nous présentons enfin, au chapitre IV, les résultats relatifs à l'étude quantitative des paramètres d'ordre d'équilibre à grande et à courte distance dans les alliages de compositions stoechiométriques CdMg_3 et CdMg.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique de la Faculté des Sciences et de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy dirigé par Monsieur le Professeur René FAIVRE que nous tenons à remercier pour les encouragements et les conditions de travail qu'il nous a procurés au cours de cette étude.

Nous remercions particulièrement Monsieur M. Gantois, Docteur ès Sciences Physiques et Maître-assistant, qui nous a initié à la recherche en nous faisant bénéficier de son expérience et de sa compétence. Il nous a guidé, au cours de discussions quotidiennes, tout au long de cette étude. Nous tenons tout spécialement à lui exprimer notre profonde reconnaissance.

Nous remercions chaleureusement Monsieur Gérard LE CAER pour l'aide efficace qu'il nous a apportée dans la réalisation d'un programme de calcul permettant d'approcher au mieux les profils d'intensités des rayons X diffusés, à l'aide d'une méthode dérivée de l'analyse par les moindres carrés.

C'est grâce à la collaboration technique de Messieurs J. POIRSON et L. HENNINGER qu'ont été surmontés tous les obstacles que posait la construction des chambres de diffraction à haute et à basse température. Nous leur exprimons ici nos plus vifs remerciements.

Nous remercions également tous nos camarades de laboratoire, techniciens et personnel des ateliers et du secrétariat qui, à un moment ou à un autre, nous ont aidé dans ce travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur G. CHAUDRON, Membre de l'Institut et Monsieur J. LAVAL, Membre de l'Institut et Professeur au Collège de France, qui ont bien voulu présenter à l'Académie des Sciences plusieurs notes qui exposaient certains points importants de notre travail. Nous tenons également à remercier bien sincèrement Monsieur le Professeur A. GUINIER pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail en autorisant la publication d'un article dans la revue "The Journal of Applied Crystallography" et en acceptant de participer à notre

jury de thèse.

Nous exprimons aussi nos remerciements les plus vifs et les plus respectueux à Monsieur le Doyen J. AUBRY et à Monsieur le Professeur DAVOINE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, qui ont accepté, avec une grande amabilité, d'examiner notre travail et de faire partie de notre Commission d'examen.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1 - ELABORATION DES ALLIAGES

Nous avons préparé une quarantaine d'alliages à partir de cadmium à 99,98 % et de magnésium à 99,99 %.

Tous ces alliages sont obtenus par fusion des métaux purs, en proportion déterminée, dans un creuset de graphite placé dans un tube vertical en acier inoxydable parfaitement étanche. Nous réalisons un vide secondaire dans ce tube et effectuons plusieurs "lavages" à l'argon. Un four électrique permet de porter la partie inférieure du tube jusqu'à la température de fusion du magnésium. La pression d'argon à l'intérieur du tube est alors de 6 atmosphères environ. Elle permet de limiter à moins de 1 % les pertes de magnésium et surtout de cadmium par volatilisation et rend inutile l'emploi du flux protecteur d'halogénures proposé par certains auteurs (6). Pour augmenter l'homogénéité de l'alliage, nous procédons à deux fusions successives, la seconde, après avoir retourné le lingot dans son creuset de graphite. Les alliages ainsi élaborés sont homogénéisés pendant quatre jours environ, dans un four vertical parcouru par un courant d'hydrogène, à une température inférieure d'environ 150°C à celle de la température de fusion.

I.2 - ANALYSES CHIMIQUES

Les alliages homogénéisés sont dosés par une méthode complexométrique, utilisant la solution du sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra-

acétique (E.D.T.A.). Plusieurs prises d'essai de 200 mg environ sont prélevées à des endroits différents du lingot et dissoutes dans le moins possible d'acide chlorhydrique auquel sont additionnées quelques gouttes d'acide nitrique. Le dosage sélectif du magnésium par l'E.D.T.A. en présence d'un indicateur métallochrome, le Noir Eriochrome T dilué en solution solide dans du chlorure de sodium, peut être effectué grâce au masquage du cadmium, à pH 10, par les ions cyanures. Le virage du N.E.T. est amélioré par addition d'alcool, qui augmente la constante apparente métal-E.D.T.A. et d'un colorant auxiliaire non métallochrome, le rouge de méthyle, qui permet d'obtenir un contraste de teintes plus aisément perceptible. Le magnésium analysé, nous dosons complexométriquement le cadmium à pH 10 après l'avoir démasqué par une solution de formol à 10 %.

Cette méthode d'analyse qui permet de doser successivement les deux cations donne les concentrations atomiques du magnésium et du cadmium avec une incertitude inférieure à $\pm 0,05$ at. %.

I.3 - MISE EN CONDITION DES ALLIAGES EN VUE DE LEUR EXAMEN PAR DIFFRACTION ET DIFFUSION DES RAYONS X

Les alliages sont traités différemment selon que l'on désire ou non faire des mesures précises des intensités des rayons X.

I.3.1 - Dans le cas où l'on se contente d'une simple identification des phases par diffraction des rayons X en chambre photographique, ils sont mis en poudre à la lime. Les particules métalliques provenant de l'usure de l'outil sont séparées à l'aimant. La poudre est répartie dans des ampoules de pyrex scellées sous vide. Un traitement de recristallisation qui dure quelques heures, est effectué à 300°C dans un four à résistance muni d'un régulateur à dilatation de fil. Les ampoules sont ensuite refroidies lentement jusqu'à la température ordinaire, ce qui provoque une mise en ordre pratiquement totale des alliages. L'étude de leur cliché de diffraction est faite par transmission à l'aide d'une

chambre multiple de Guinier-de-Wolff de 114,5 mm de diamètre. Les mesures précises de paramètres cristallins sont effectuées à l'aide d'une chambre de Guinier-Seeman-Bohlin de 100 mm de diamètre associée à un monochromateur à quartz courbe. Nous utilisons le chlorure de sodium anhydre comme étalon ($a_{\text{NaCl}} = 5,6391 \text{ \AA}$). Nous agrandissons la partie du cliché qui se trouve à la fois dans les meilleures conditions de stigmatisme chromatique et d'orthogonalité du faisceau diffracté sur le film à l'aide d'un microphotomètre enregistreur. Une interpolation linéaire entre deux raies voisines de chlorure de sodium nous permet d'atteindre les paramètres cristallins de l'alliage à $\pm 5.10^{-4} \text{ \AA}$ près. Nous opérons indifféremment en rayonnement K_{α} du cuivre ou K_{α} du cobalt.

I.3.2 - Dans le cas où nous désirons effectuer des mesures précises d'intensité au goniomètre à compteur, nous préparons des plaquettes de poudre de $25 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ agglomérée par compression sous une pression de 5 t/cm^2 . Pour réduire au maximum les effets d'extinction primaire et secondaire (IV.1.1), la surface exposée aux rayons X est constituée des particules les plus fines (50μ au plus). Un trou de $0,5 \text{ mm}$ ou 1 mm de diamètre, réalisé au moment de la compression à l'aide d'un fil d'acier dur indéformable placé dans la poudre, permet d'introduire au coeur même de la plaquette un couple chromel-alumel ou fer-constantan du type Thermocoax. Le recuit de ces échantillons est effectué sous vide dans la chambre de diffraction des rayons X aux températures élevées. Les plaquettes de poudre agglomérée sont toujours conservées sous vide ce qui évite toute oxydation ou contamination particulièrement aisée dans ce type d'alliages.

REMARQUES

Nous avons parfois utilisé, pour déterminer les températures de transformation dans l'état solide de nos alliages, des échantillons massifs de dimensions identiques à celles des agglomérés de poudre comprimée.

L'impossibilité de retenir par trempe à la température ordinaire les états d'équilibre réalisés à haute température, nous a imposé d'effectuer toutes nos expériences de diffraction des rayons X à la température même de l'équilibre.

Nous avons effectué seulement quelques tentatives de trempe sur l'alliage stoechiométrique CdMg_3 . Nous utilisons, dans ce cas, un four vertical équipé d'un régulateur galvanométrique et parcouru par un courant d'hélium très pur. Nous reviendrons sur les résultats de ces expériences au chapitre IV.

I.4 - APPAREILS DE MESURE DES INTENSITES DES RAYONS X DIFFRACTES ET DIFFUSES

Les mesures d'intensité des rayons X diffractés et diffusés sont effectuées à l'aide d'un goniomètre de Bérthold monté en réflexion de type Bragg-Brentano associé à un monochromateur à lame de quartz courbe.

I.4.1 - Goniomètre équipé d'un four Rigaku-Denki

Pour établir une partie du diagramme de transformations dans l'état solide des alliages cadmium-magnésium, nous avons utilisé un four Rigaku-Denki, adapté au goniomètre par A. Pianelli (5). La régulation thermique programmée de ce four permet un fonctionnement automatique et est bien adaptée à la recherche qualitative des transformations structurales des alliages soit au chauffage, soit au refroidissement, soit encore en condition isotherme. Un dispositif de balayage alternatif du compteur permet d'enregistrer tout ou partie du diagramme de diffraction soit en fonction du temps, grâce à l'enregistreur X-t habituel du goniomètre, soit, directement, en fonction de la température, grâce à un enregistreur X-Y (*figures 16 et 24 - Chapitre III*).

Cependant, les variations très rapides du débit du tube à rayons X provoquées par une pollution progressive et inévitable de l'anticathode démontable et les causes d'affaiblissement du faisceau incident et des faisceaux diffractés inhérentes à la chambre de diffraction elle-même, font que ce montage n'est pas parfaitement adapté à des mesures précises d'intensités diffractées et diffusées, surtout si elles s'échelonnent, comme c'est le cas des mesures d'intensités diffusées, sur une durée pouvant atteindre et parfois dépasser une dizaine de jours.

I.4.2 - Goniomètre "Théta 60" équipé de dispositifs de diffraction à haute et basse température

Pour ces raisons, nous avons effectué une grande partie des mesures d'intensités diffractées et toutes les mesures d'intensités diffusées en dehors des réflexions sélectives à l'aide d'un goniomètre C.G.R. du type "Théta 60" équipé par M. Gantois et J. Poirson (4) de dispositifs permettant l'analyse radiocristallographique à haute et basse température.

I.4.2.1 - Goniomètre "Théta 60"

Cet appareil comporte un tube à rayons X scellé, à anticathode de cobalt, d'une puissance de 600 W, dont le débit est constant, un compteur proportionnel scellé, dont le taux d'amplification est très stable, suivi d'un discriminateur d'impulsions qui permet, après étalonnage de son potentiomètre dans les conditions de tension d'alimentation du compteur correspondant au pouvoir de résolution optimal, d'éliminer les hamorniques $\frac{\lambda}{2}$ et $\frac{\lambda}{3}$ de la longueur d'onde primaire λK_{α} réfléchies par le monochromateur. Avec un seuil de discrimination et une bande passante réglés de manière que seules soient comptées les impulsions dues aux photons de longueur d'onde $\lambda K_{\alpha} Co$, on réduit facilement le bruit de fond de l'appareil à des taux de comptage de l'ordre de 0,1 cp/sec. ce qui est faible devant l'intensité des rayonnements diffractés et diffusés.

Nous effectuons toutes nos mesures d'intensités en procédant à une numération point par point avec une erreur statistique constante inférieure à 1 % pour les intensités diffractées et à 4 % pour les intensités diffusées. L'intervalle angulaire entre deux numérations successives est de 0,01 ° dans le premier cas et de 0,10 à 0,30 ° dans le second. De telles mesures sont particulièrement longues, surtout dans le cas de la diffusion en dehors des positions de Bragg : les taux de comptage sont couramment voisins de 2 ou 3 impulsions par seconde et il est nécessaire de compter au moins 4000 impulsions. L'établissement de la courbe des variations des intensités diffractées et diffusées en fonction de l'angle d'observation est facilité par un dispositif d'avance automatique pas

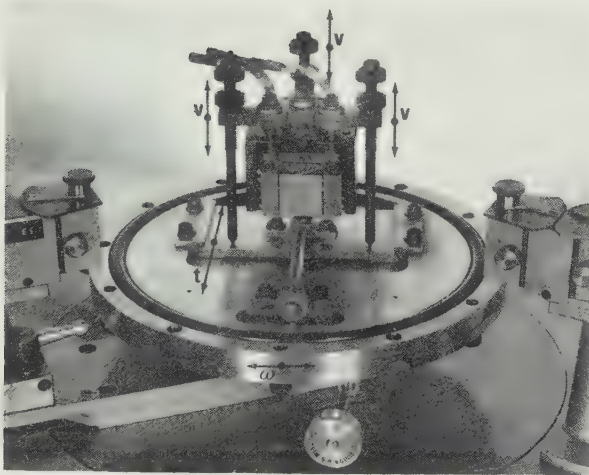
à pas du compteur et par une imprimante. Après un arrêt dont la durée permet de compter N impulsions, le compteur se déplace d'un intervalle angulaire réglé à l'avance à une valeur comprise entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 5° . Le comptage en chaque point peut être répété plusieurs fois.

I.4.2.2. - Dispositif de diffraction aux températures élevées

Les dispositifs actuellement commercialisés présentent un certain nombre d'inconvénients qui sont essentiellement une transmission irrégulière des rayons X due à des absorptions variant de façon erratique en fonction de l'angle d'incidence θ , un vide souvent insuffisant ne permettant pas d'éviter une contamination de l'échantillon porté à haute température et enfin une détermination généralement imprécise de la température de l'échantillon. Le dispositif que nous avons utilisé a été construit de façon à éviter ces inconvénients. Il est composé de trois parties principales :

- a) - Un socle refroidi qui sert de support au corps de chambre et au four porte-échantillon, au centre duquel se trouve un axe qui s'engage dans la platine goniométrique. *La figure 1* représente ce socle et le four porte-échantillon qui repose sur une glissière permettant d'effectuer le réglage en translation de l'échantillon. Le réglage en rotation autour de l'axe de la platine goniométrique s'effectue par rotation de l'ensemble de la chambre. Les trois pieds du four, dont la hauteur est réglable, permettent le réglage vertical de l'échantillon. Ce dernier a la forme d'une mince plaquette en contact par toute sa surface avec la paroi verticale du four. Le chauffage par conduction est ainsi réalisé dans les conditions optimales. Cette possibilité doit être considérée comme une propriété particulièrement intéressante du montage par réflexion de Bragg-Brentano.

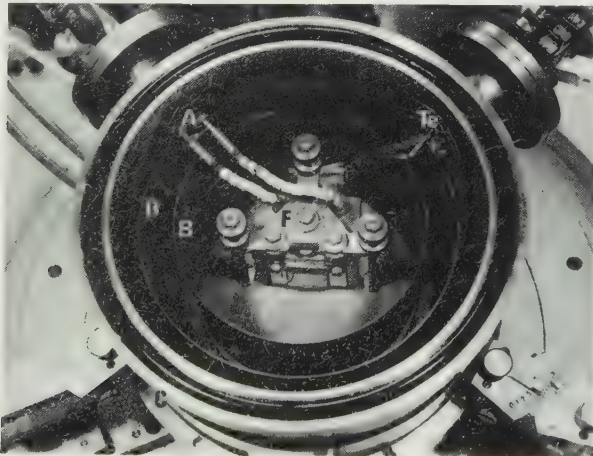
FIGURE 1



Support du corps de chambre et du four porte-échantillon.

$\underline{v}$ - réglage vertical de l'échantillon ; $\underline{t}$ réglage en translation ; $\underline{w}$ réglage en rotation.

FIGURE 2



$\underline{C}$: corps de chambre ; $\underline{B}$: boucliers thermiques limitant les pertes de chaleur par rayonnement ; $\underline{F}$: four porte-échantillon ; $\underline{A}$: arrivées de courant ; $\underline{Te}$: thermocouples de régulation et de mesure de la température de l'échantillon.

- b) - Un corps de chambre cylindrique refroidi qui comporte, à sa partie inférieure, des fenêtres en béryllium permettant le passage des faisceaux de rayons X. Des orifices étanches sont aménagés pour le passage des arrivées de courant et des thermocouples de régulation et de mesure de la température de l'échantillon (*figure 2*).
- c) - Un couvercle sert au raccordement au groupe de pompage (*figure 3*) ; il assure, au niveau de l'échantillon, un vide meilleur que 10^{-5} Torr.

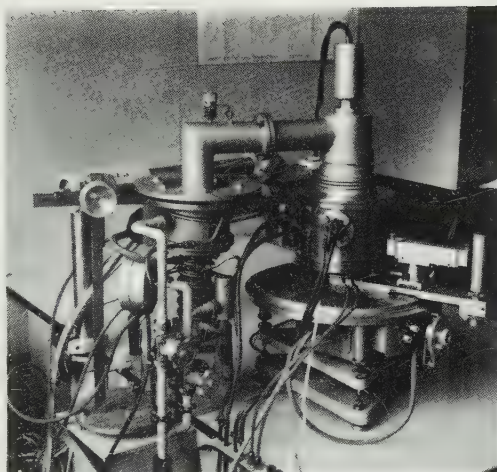
Une régulation thermique par tout ou rien permet, en traitement isotherme de longue durée, de limiter les variations de températures au niveau de l'échantillon à $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Ce dispositif de diffraction aux températures élevées peut également fonctionner sous atmosphères d'hélium ou d'hydrogène. La substitution de quelques pièces permet de passer très rapidement au dispositif basse température.

I.4.2.3 - Dispositif de diffraction aux basses températures

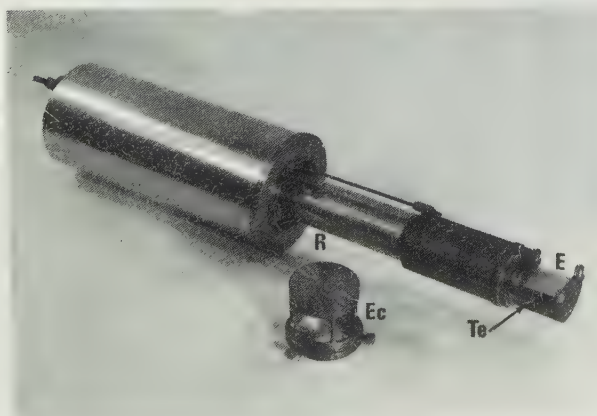
Le corps de chambre et le socle ont la même conception que ceux de la chambre haute température. Le couvercle de chambre reçoit le support d'échantillon spécial basse température et permet ses réglages horizontaux et verticaux. La *figure 4* représente le support refroidissant à l'azote liquide. Il est constitué d'une part par un réservoir, à la base duquel, se place l'échantillon et, d'autre part, par une enveloppe extérieure qui assure l'étanchéité de l'ensemble. Ce dispositif permet d'atteindre, en quelques minutes, une température de -195°C dans tout l'échantillon; la consommation d'azote liquide est d'environ un litre par heure. Le réservoir d'azote liquide possède une faible capacité et est équipé d'un dispositif de remplissage automatique (*figure 5*). L'utilisation d'un gaz refroidi, dont on règle le débit permet d'obtenir, au niveau de l'échantillon, une température intermédiaire stable comprise entre la température ambiante et -120°C .

FIGURE 3



Dispositif sous vide (10^{-6} Torr) de diffraction aux températures élevées.

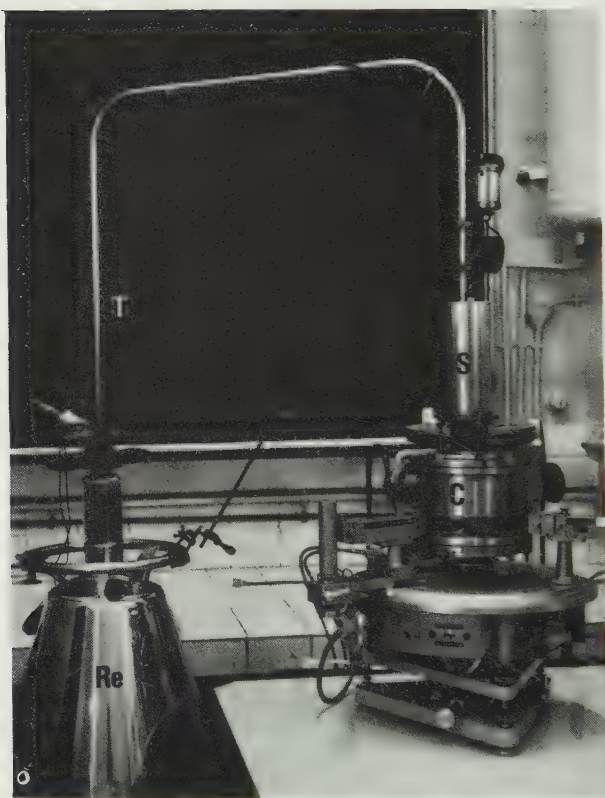
FIGURE 4



Support refroidissant à l'azote liquide.

Tc : thermocouple fer-constantan de mesure de la température ; R : réservoir d'azote liquide ; Ec : écran thermique ; E : échantillon

FIGURE 5



Dispositif sous vide primaire ($5,10^{-4}$ Torr) de diffraction aux basses températures équipé d'un système de remplissage automatique d'azote liquide.

C : corps de chambre ; S : support refroidissant ; T : tube de transfert d'azote liquide ;
Re : réserve d'azote liquide.

CHAPITRE II

DEFINITION DES PARAMETRES D'ORDRE A GRANDE & A COURTE DISTANCE.

STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES ORDONNEES ET DESORDONNEE .

EXPRESSION THEORIQUE DES INTENSITES DIFFRACTEES ET DIFFUSEES.

II.1 - L'ORDRE A GRANDE DISTANCE

II.1.1 - Définition

Nous considérons un alliage binaire ordonné A-B à deux types de sites $\underline{\alpha}$ et $\underline{\beta}$, appelons r_{α} et r_{β} les proportions de sites $\underline{\alpha}$ et de sites $\underline{\beta}$ du réseau, C_A et C_B les concentrations atomiques des éléments A et B. Si nous supposons que l'alliage ne contient pas de lacunes, nous pouvons écrire :

$$r_{\alpha} + r_{\beta} = C_A + C_B$$

Dans le cas où l'alliage contiendrait des lacunes, nous supposons qu'elles se répartissent d'une manière équiprobable entre les sites $\underline{\alpha}$ et les sites $\underline{\beta}$; nous excluons ainsi la possibilité d'échanges ordre-désordre portant sur les lacunes.

En appelant p_A^{α} et p_B^{β} les probabilités de trouver respectivement un atome A sur un site $\underline{\alpha}$ et un atome B sur un site $\underline{\beta}$ du réseau, nous pouvons écrire :

$$\text{II (1)} \quad \left\{ \begin{array}{l} C_A = r_{\alpha} p_A^{\alpha} + r_{\beta} (1 - p_A^{\alpha}) = r_{\alpha} p_A^{\alpha} + r_{\beta} p_A^{\beta} \\ C_B = r_{\beta} p_B^{\beta} + r_{\alpha} (1 - p_B^{\beta}) = r_{\beta} p_B^{\beta} + r_{\alpha} p_B^{\alpha} \end{array} \right.$$

Nous étendrons, comme l'ont déjà fait plusieurs auteurs (7) (8), la définition du paramètre d'ordre à grande distance de Bragg et Williams (9) aux compositions non stoechiométriques. Nous utiliserons pour cela un paramètre d'ordre à grande distance qui est une fonction linéaire de $p_A^\alpha + p_B^\beta$ soit : $S = a + b(p_A^\alpha + p_B^\beta)$ avec, comme conditions de définition $S = 0$ pour un alliage idéalement désordonné à grande distance c'est-à-dire dans lequel $p_A^\alpha = C_A$, $p_B^\beta = C_B$ et $S = 1$ pour un alliage stoechiométrique idéalement ordonné à grande distance tel que $p_A^\alpha = p_B^\beta = 1$. La première condition donne $0 = a + b$ et la seconde $1 = a + 2b$. D'où :

$$\begin{aligned} S &= p_A^\alpha + p_B^\beta - 1 \\ &= p_A^\alpha - p_A^\beta = p_B^\beta - p_B^\alpha \end{aligned}$$

Par combinaison avec les équations II (1), nous obtenons une expression du paramètre d'ordre à grande distance :

II (2)

$$S = \frac{p_A^\alpha - C_A}{1 - r_\alpha} = \frac{p_B^\beta - C_B}{1 - r_\beta}$$

qui permet de définir l'état d'ordre d'un alliage binaire à deux types de sites dont la composition peut être identique ou différente de la composition stoechiométrique. Appliquons cette définition aux cas particuliers suivants :

II.1.2 - Alliage binaire de composition équatatomique AB

Nous avons simultanément les relations :

$$r_\alpha = r_\beta = 0,50 = C_A = C_B$$

$$S = 2p_A^\alpha - 1 = 2p_B^\beta - 1$$

On retrouve la définition de Bragg et Williams.

Alliage idéalement ordonné :

$$p_A^\alpha = p_B^\beta = \frac{C_A}{r_\alpha} = \frac{C_B}{r_\beta} = 1 \quad \text{d'où } S = 1$$

Alliage désordonné :

$$p_A^\alpha = C_A = p_B^\beta = C_B = 0,50 \quad S = 0$$

II.1.3 - Alliages dont la composition s'écarte de la composition équiatomique AB

Nous pouvons écrire les relations suivantes :

$$r_\alpha = r_\beta = 0,50 \quad C_A \neq C_B \neq r_\alpha$$

$$S = 2(p_A^\alpha - C_A) = 2(p_B^\beta - C_B)$$

Alliage idéalement ordonné :

$$a) \quad \underline{C_A < r_\alpha}$$

$$p_A^\alpha = \frac{C_A}{r_\alpha} = 2C_A \quad \text{et} \quad p_B^\beta = 1$$

$$S = 2C_A = 2(1 - C_B)$$

$$b) \quad \underline{C_A > r_\alpha}$$

$$p_A^\alpha = 1 \quad \text{et} \quad p_B^\beta = \frac{C_B}{r_\beta} = 2C_B$$

$$S = 2(1 - C_A) = 2C_B$$

Alliage désordonné :

$$p_A^\alpha = C_A$$

$$S = 0$$

$$p_B^\beta = C_B$$

II.1.4 - Alliage binaire de composition stoechiométrique AB_3

$$r_\alpha = C_A = 0,25$$

$$r_\beta = C_B = 0,75$$

$$\text{d'où } S = \frac{4p_A^\alpha - 1}{3} = 4p_B^\beta - 3$$

Alliage idéalement ordonné :

$$p_A^\alpha = \frac{C_A}{r_\alpha} = \frac{C_B}{r_\beta} = p_B = 1 \quad S = 1$$

Alliage désordonné :

$$p_A^\alpha = C_A = 0,25 \quad p_B^\beta = C_B = 0,75 \quad S = 0$$

II.1.5 - Alliages de compositions s'écartant de la composition stoechiométrique AB_3

$$r_\alpha = 0,25 \quad C_A \neq r_\alpha$$

$$r_\beta = 0,75 \quad C_B \neq r_\beta$$

$$S = \frac{4}{3} (p_A^\alpha - C_A) = 4(p_B^\beta - C_B)$$

Alliage idéalement ordonné :

$$a) \quad \underline{C_A < r_\alpha}$$

$$p_A^\alpha = \frac{C_A}{r_\alpha} = 4C_A \quad \text{et } p_B^\beta = 1$$

$$S = 4C_A = 4(1 - C_B)$$

$$b) \quad \underline{C_A > r_\alpha}$$

$$p_A^\alpha = 1 \quad \text{et} \quad p_B^\beta = \frac{C_B}{r_\beta} = \frac{4C_B}{3}$$

Alliage désordonné :

$$p_A^\alpha = C_A$$

$$S = 0$$

$$p_B^\beta = C_B$$

II.2 - L'ORDRE A COURTE DISTANCE DANS LES SOLUTIONS SOLIDES DE SUBSTITUTION

II.2.1 - Définition

Nous avons vu que l'ordre à grande distance se définit à partir de la nature des atomes occupant les différents sites du réseau. L'état d'ordre d'une solution solide de substitution binaire peut aussi être caractérisé à l'aide de paramètres qui rendent compte de la nature des deux atomes qui se trouvent à la distance r_i , module d'un vecteur $\vec{r}_i$ de translation du réseau. Dans ce cas, le degré d'ordre se définit à partir de l'environnement d'un atome de nature donnée : il est alors appelé degré d'ordre à courte distance. De nombreux paramètres peuvent être utilisés pour représenter cet ordre à courte distance, par exemple, des paramètres de corrélation relatifs aux différentes sphères de coordination i d'expression générale :

$$v_{AB}^{\alpha\beta}(r_i) = p_{AB}^{\alpha\beta}(r_i) - p_A^\alpha p_B^\beta$$

$p_{AB}^{\alpha\beta}(r_i)$ représente la probabilité pour que les sites α et β distants de r_i soient respectivement occupés par un atome A et un atome B.

p_A^α et p_B^β sont les probabilités introduites précédemment. Elles caractérisent l'état

d'occupation statistique des sites $\underline{\alpha}$ et $\underline{\beta}$ par les atomes A et B.

Appliquons cette définition aux cas particuliers suivants :

II.2.2 - Solution solide idéalement ordonnée

Dans ce cas, les atomes A et B occupent des sites qui peuvent être définis par une loi de périodicité idéale. On peut toujours trouver trois translations élémentaires qui, appliquées à un motif invariable, permettent de définir les positions de tous les atomes dans le cristal. Si l'alliage est de composition stoechiométrique, $S = 1$ et $p_{AB}^{\alpha\beta}(r_i) = p_A^\alpha = p_B^\beta = 1$; les coefficients de corrélation $v_{AB}^{\alpha\beta}(r_i)$ sont tous égaux à zéro.

II.2.3 - Solution solide partiellement ordonnée

Deux cas peuvent se présenter :

- a) - Si les probabilités d'occupation des sites d'un type donné par les atomes A et B sont indépendantes de l'arrangement des atomes sur les autres sites, alors $p_{AB}^{\alpha\beta}(r_i)$ est égal au produit des probabilités p_A^α p_B^β et les paramètres de corrélation $v_{AB}^{\alpha\beta}(r_i)$ sont égaux à zéro. En d'autres termes, cela signifie que les atomes A et B en position incorrecte se répartissent d'une façon aléatoire respectivement sur les sous-réseaux $\underline{\beta}$ et $\underline{\alpha}$. Ce modèle de répartition aléatoire des atomes en position incorrecte sur les sous-réseaux correspond au modèle classique de Bragg et Williams.
- b) - Par contre, si les paramètres $v_{AB}^{\alpha\beta}(r_i)$ ne sont pas nuls, il existe pour les atomes mal placés sur les sous-réseaux une corrélation fonction de r_i . L'état d'ordre de l'alliage sera entièrement défini à l'aide des paramètres S et $v_{AB}^{\alpha\beta}(r_i)$.

II.2.4 - Solution solide désordonnée à grande distance

Tous les sites du réseau deviennent équivalents et leurs probabilités d'occupation p_A^α et p_B^β sont respectivement égales aux concentrations atomiques C_A et C_B .

Les paramètres de corrélation sont indépendants des types de sites $\underline{\alpha}$ et $\underline{\beta}$ et sont déterminés par :

$$v_{AB}(r_i) = p_{AB}(r_i) - C_A C_B$$

$p_{AB}(r_i)$ représente la probabilité de trouver un atome A à la distance r_i d'un atome B. La notion de site disparaît en phase désordonnée à grande distance.

Pour un alliage désordonné à grande distance, il existe une relation simple entre nos paramètres de corrélation $v_{AB}(r_i)$ et les coefficients de Cowley fréquemment utilisés :

$$\alpha_i = 1 - \frac{p_{AB}(r_i)}{C_A C_B} \quad (10)$$

d'où

$$v_{AB}(r_i) = - C_A C_B \alpha_i$$

Deux cas peuvent se présenter :

a) - Si $p_{AB}(r_i) = C_A C_B$, la solution solide est idéalement désordonnée ; $S = 0$

$$v_{AB}(r_i) = - C_A C_B \alpha_i = 0 \quad (i \neq 0)$$

b) - Si, grâce à des échanges d'atomes, il se forme autour des différents sites, des arrangements qui se comportent statistiquement comme un arrangement moyen unique, représentable par un modèle, il y a corrélation entre la nature de deux atomes qui ne sont pas éloignés de plus de quelques distances interatomiques. Ce cas correspond à $S = 0$ et

$$v_{AB}(r_i) = - C_A C_B \alpha_i \neq 0$$

II.3 - ETUDE DES STRUCTURES ORDONNEES ET DE LA STRUCTURE DESORDONNEE

Les alliages cadmium-magnésium présentent, à basse température, des surstructures autour des compositions stoechiométriques CdMg_3 , CdMg et Cd_3Mg . Examinons la structure de ces phases ordonnées que nous dénommerons respectivement I, II et III.

II.3.1 - Structure des phases I et III ordonnées autour des com- sitions stoechiométriques CdMg₃ et Cd₃Mg

Plusieurs auteurs (11) (12) (13) (14) ont montré que ces phases possèdent une structure hexagonale de groupe spatial $P6_3/mmc$ décrite sous la référence DO_{19} du Strukturbericht.

Leur réseau peut être divisé en huit sous-réseaux. Nous référant à l'état complètement ordonné, nous appelons deux de ces sous-réseaux $\underline{\alpha}$ et les six autres $\underline{\beta}$. Dans l'alliage $CdMg_3$ parfaitement ordonné, ils sont respectivement occupés par les atomes de cadmium et les atomes de magnésium. Dans Cd_3Mg on aurait la disposition inverse. Les figures 6 et 7 représentent, en projection sur le plan (0001) et dans l'espace, la structure de ces phases ordonnées. En prenant l'origine au centre d'inversion de la maille, les sites $\underline{\alpha}$ et $\underline{\beta}$ ont les coordonnées suivantes :

$$\begin{array}{l} \underline{\text{sites } \alpha} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3} \quad \bar{\frac{1}{3}} \quad \frac{1}{4} \\ \bar{\frac{1}{3}} \quad \frac{1}{3} \quad \bar{\frac{1}{4}} \end{array} \right. \quad \underline{\text{sites } \beta} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3} \quad \frac{1}{6} \quad \frac{1}{4} \quad ; \quad \bar{\frac{1}{3}} \quad \bar{\frac{1}{6}} \quad \bar{\frac{1}{4}} \\ \bar{\frac{1}{6}} \quad \bar{\frac{1}{3}} \quad \frac{1}{4} \quad ; \quad \frac{1}{6} \quad \frac{1}{3} \quad \bar{\frac{1}{4}} \\ \bar{\frac{1}{6}} \quad \frac{1}{6} \quad \frac{1}{4} \quad ; \quad \frac{1}{6} \quad \bar{\frac{1}{6}} \quad \bar{\frac{1}{4}} \end{array} \right. \end{array}$$

Nous considérons dans l'alliage ordonné deux sortes de centres diffractants : ceux qui occupent les sites $\underline{\alpha}$ de facteur de diffusion f_{α} et ceux qui occupent les sites $\underline{\beta}$ de facteur de diffusion f_{β} .

Le facteur de structure d'une réflexion (hkl) peut s'écrire :

$$F_{hkl} = \sum_o^{N_j} f_j \exp - 2 \pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

où f_j est le facteur de diffusion de l'atome placé au point de coordonnées x_j, y_j, z_j ce qui, d'après la définition des huit sites du réseau, nous permet d'écrire :

FIGURE 6

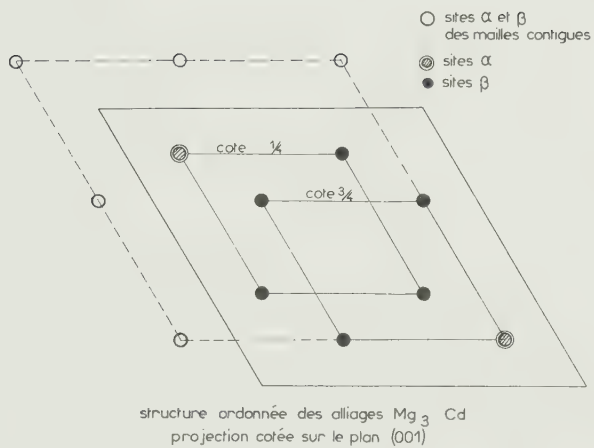
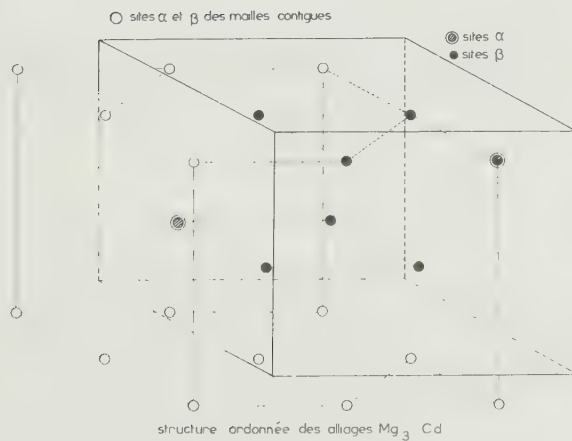


FIGURE 7



$$F_{hkl} = 2f_{\alpha} \cos 2\pi \left(\frac{h-k}{3} + \frac{1}{4} \right) + 2f_{\beta} \left[\cos 2\pi \left(\frac{2h+k}{6} + \frac{1}{4} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{h+2k}{6} + \frac{1}{4} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{k-h}{6} + \frac{1}{4} \right) \right]$$

Les réflexions (hkl) sont éteintes lorsque $2h + k = 3n$ et l impair (n est un entier).

Un cas particulier intéressant est celui où h et k ou bien $(h + k)$ sont impairs. Dans ce cas, la raie (hkl) est dite de surstructure et $F_{ss} = A(f_{\alpha} - f_{\beta})$.

Lorsque h et k sont pairs, la raie (hkl) est fondamentale et $F_f = A(f_{\alpha} + 3f_{\beta})$

$$A \text{ vaut } \begin{cases} 2 & \text{si } 2h + k = 3n \text{ et } l \text{ pair} \\ \sqrt{3} & \text{si } 2h + k = 3n \pm 1 \text{ et } l \text{ impair} \\ 1 & \text{si } 2h + k = 3n \pm 1 \text{ et } l \text{ pair} \end{cases}$$

Dans le cas général d'un alliage de composition quelconque du type AB_3 , nous pouvons écrire :

$$f_{\alpha} = f_A p_A^{\alpha} + f_B (1 - p_A^{\alpha})$$

$$f_{\beta} = f_B p_B^{\beta} + f_A (1 - p_B^{\beta})$$

en remplaçant $p_B^{\beta} = 1 + \frac{p_A^{\alpha} r_{\alpha} - C_A}{1 - r_{\alpha}}$ par sa valeur, on obtient :

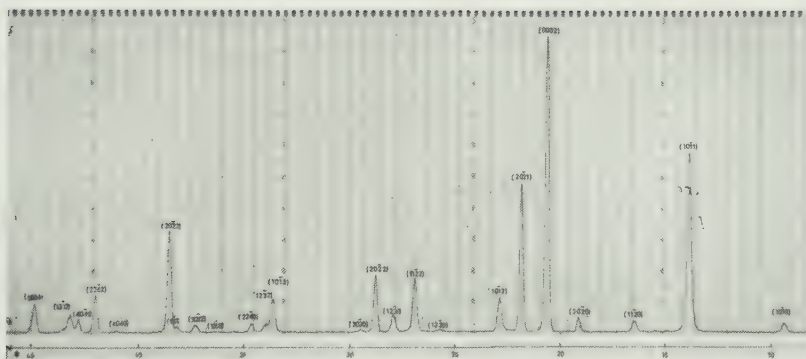
$$F_{ss} = A(f_{\alpha} - f_{\beta}) = A(f_A - f_B) \left(\frac{p_A^{\alpha} - C_A}{1 - r_{\alpha}} \right)$$

Soit, d'après la définition du paramètre d'ordre à grande distance :

$$F_{ss} = A(f_A - f_B)S$$

$$F_f = A(f_{\alpha} + 3f_{\beta}) = 4A(C_A f_A + C_B f_B)$$

FIGURE 8



Diffractogramme de l'alliage hexagonal ordonné (DO_{19}) $CdMg_3$ réalisé à l'aide de la longueur d'onde $\lambda_{K_{\alpha}Co}$ à la température de

L'intensité d'une raie de surstructure est proportionnelle au carré du paramètre d'ordre précédemment défini. Ainsi, en mesurant au diffractomètre à compteur le rapport de l'intensité d'une raie de surstructure à celle d'une raie fondamentale, on atteint ce paramètre d'ordre.

La figure 8 représente le diffractogramme de l'alliage ordonné CdMg_3 réalisé à -195°C .

II.3.2 - Structure de la phase II ordonnée autour de la composition équiatomique CdMg

Plusieurs auteurs (12) (15) (16) ont montré que cette phase possède une structure orthorhombique de groupe spatial Pmcm décrite sous la référence B₁₉ du Strukturbericht.

Son réseau peut être divisé en quatre sous-réseaux homologues deux à deux : deux sous-réseaux α et deux sous-réseaux β qui, pour l'alliage équiatomique à l'état d'ordre complet, sont respectivement occupés par les atomes de cadmium et de magnésium. Les figures 9 et 10 représentent, en projection sur le plan (001) et dans l'espace, la structure de cette phase.

En prenant l'origine au centre d'inversion de la maille, les sites α et β ont les coordonnées suivantes :

$$\begin{array}{l} \text{Sites } \alpha \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \quad y_{\alpha} \quad \frac{1}{4} \\ \frac{1}{2} \quad \bar{y}_{\alpha} \quad \frac{1}{4} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Sites } \beta \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 0 \quad y_{\beta} \quad \frac{1}{4} \\ 0 \quad \bar{y}_{\beta} \quad \frac{1}{4} \end{array} \right.$$

Le facteur de structure d'une réflexion (hkl) peut s'écrire :

$$F_{hkl} = 2f_{\alpha} \cos 2\pi \left(\frac{2h-1}{4} + ky_{\alpha} \right) + 2f_{\beta} \cos 2\pi \left(\frac{1}{4} + ky_{\beta} \right)$$

FIGURE 9

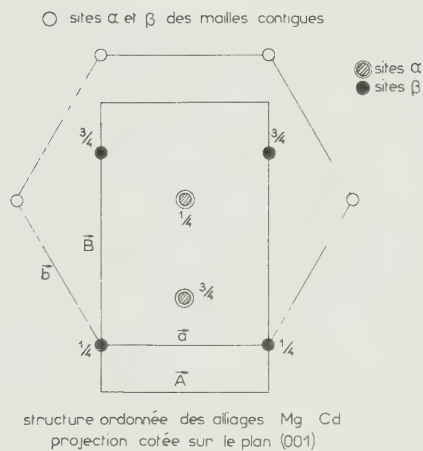
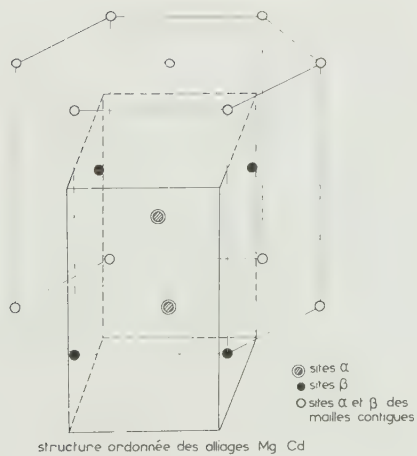


FIGURE 10



Les réflexions (hol) sont éteintes lorsque l est impair.

Un cas particulier intéressant est celui des réflexions (hol) dont l'intensité est indépendante des paramètres de position y_α et y_β des sites α et β déterminés par Steeple et Lipson (15) avec une précision relative de quelques %. Si h est impair et l pair, la réflexion est une réflexion de surstructure :

$$F_{ss} = 2(f_A - f_B)S$$

Si h et l sont pairs, c'est une réflexion fondamentale et :

$$F_f = 4(C_A f_A + C_B f_B)$$

Toutes les autres réflexions dépendent des trois paramètres y_α , y_β et S . Les unes dérivent de raies purement fondamentales, les autres de raies purement de surstructure. En effet, compte tenu des relations :

$$2f_\alpha = 2(C_A f_A + C_B f_B) + S(f_A - f_B)$$

$$2f_\beta = 2(C_A f_A + C_B f_B) - S(f_A - f_B)$$

le facteur de structure d'une raie (hkl) peut se mettre sous la forme suivante :

$$F_{hkl} = 2(C_A f_A + C_B f_B) \left[\cos 2\pi \left(\frac{2h-1}{4} \right) + ky_\alpha \right] + \cos 2\pi \left(\frac{1}{4} + ky_\beta \right) \left[\begin{array}{cc} " & - & " \end{array} \right]$$

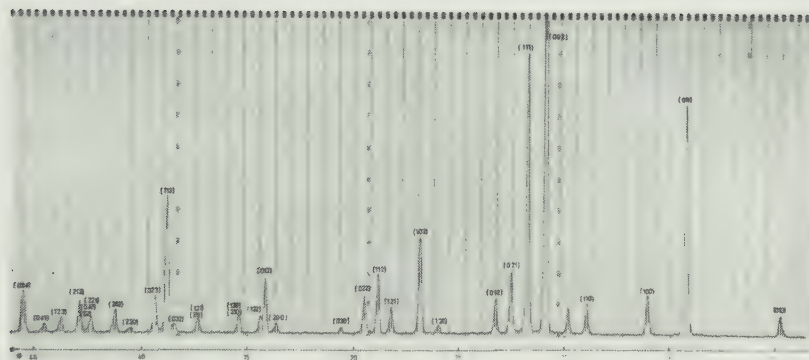
Nous voyons que si la structure orthorhombique ne présentait pas d'écart à la symétrie hexagonale ($y_\alpha = \frac{1}{3}$ et $y_\beta = \frac{1}{6}$) les raies de surstructure seraient telles que :

$$\left(\frac{2h-1}{4} + \frac{k}{3} \right) 2\pi - \left(\frac{1}{4} + \frac{k}{6} \right) 2\pi = (2n+1)\pi$$

$$\text{soit} \quad h + k = 2n + 1$$

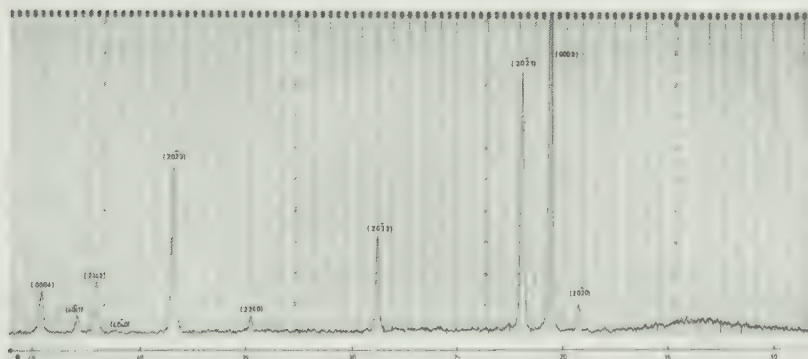
et les raies fondamentales, telles que : $h + k = 2n$.

FIGURE 11



Diffractionnogramme de l'alliage orthorhombique CdMg (B_{19}) réalisé à la température de -195°C ($\lambda_{\text{K}\alpha\text{Co}}$).

FIGURE 12



Diffractionnogramme de la phase désordonnée α contenant 25,20 at. % Cd. Les indices des raies correspondent à une maille quadruple identique à celle des phases ordonnées I et III.

Si $h + k = 2n + 1$, les réflexions (hkl) de la phase orthorhombique dériveront de raies purement de surstructure (ex: (121)), elles dépendent beaucoup de l'état d'ordre ; si $h + k = 2n$, elles dériveront de raies purement fondamentales (ex : (112)) et dépendent très peu de l'état d'ordre. La figure 11 représente le diffractogramme de l'alliage ordonné CdMg.

II.3.3 - Structure de la phase désordonnée

Pour toutes les compositions, la solution solide désordonnée α de haute température possède une structure hexagonale compacte de groupe spatial $P6_3/mmc$. La figure 12 représente le diffractogramme de la phase α contenant 25,20 at. % Cd.

II.4 - EXPRESSION THEORIQUE DES INTENSITES DIFFRACTEES ET DIFFUSEES

II.4.1 - Valeur théorique des intensités diffractées

II.4.1.1 - Expression générale

L'intensité diffractée par unité de longueur mesurée le long d'un anneau Debye-Scherrer (hkl) situé à la distance r d'un échantillon de poudre cristalline de volume ΔV peut se mettre sous la forme suivante, à condition de supposer dans le cadre de la théorie cinématique que les cristaux sont suffisamment petits pour que l'énergie diffractée soit complètement négligeable devant l'énergie incidente et que la répartition de leurs orientations est parfaitement isotrope.

$$(II.3) \quad I_{hkl} = \frac{I_0}{16\pi r} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_m} \frac{\lambda^3}{\sin^2 \theta \cos \theta} A.n.F_{hkl}^2 \frac{1}{v_m} \Delta V$$

$$\times D(\theta) H(\theta)$$

Dans cette expression, I_0 représente l'intensité du rayonnement X incident, $\frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_m}$ la formule de Thomson établie dans le cas de la

diffusion par un électron libre. Elle rend compte de l'état de double polarisation du rayonnement réfléchi. La première polarisation s'effectue sous l'incidence $\theta_m = 15^\circ 32'$ sur la lame du monochromateur, la seconde sous l'incidence θ sur l'échantillon. $\frac{\lambda^3}{\sin^2 \theta \cos \theta} = L$ est le facteur géométrique de Lorentz, n le facteur de multiplicité de la réflexion (hkl), A le facteur d'absorption indépendant de l'angle dans le montage en réflexion utilisé. Ce facteur d'absorption s'élimine lorsqu'on forme le rapport des intensités de deux raies d'une même phase.

V_m représente le volume de la maille, F_{hkl} le facteur de structure de la réflexion (hkl), $D(\theta)$ et $H(\theta)$ sont les facteurs de Debye et de Huang (17) (18) qui rendent compte, le premier de la diminution de l'intensité des réflexions (hkl) due aux déplacements atomiques d'origine thermique, le second d'un affaiblissement d'origine purement statique.

II.4.1.2 - Corrections à apporter aux intensités diffractées

a) Correction de dispersion anormale des facteurs de diffusion atomique

Le facteur de diffusion f_{oj} calculé par la méthode de Thomas-Fermi (53) doit être corrigé des effets de dispersion anormale dus à un phénomène de résonance entre les longueurs d'onde de vibration des électrons des couches K, L, M, N et la longueur d'onde du rayonnement primaire ; il peut s'écrire sous la forme suivante :

$$f_j = f_{oj} + \Delta f'_j + i\Delta f''_j$$

où $\Delta f'_j$ et $\Delta f''_j$ sont les parties réelle et imaginaire de la correction de dispersion. Pour le rayonnement K_α du cobalt, la correction de dispersion des facteurs de diffusion du cadmium et du magnésium a été calculée par M.J. Cooper (19) ; elle est indiquée tableau I

Tableau I

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	Magnésium		Cadmium	
	$\Delta f'$	$\Delta f''$	$\Delta f'$	$\Delta f''$
0	0,19	0,20	- 0,99	6,5
0,4	0,17	0,20	- 1,06	6,2
0,6	0,17	0,20	- 1,13	6

Le tableau II représente les facteurs de diffusion corrigés f_j des atomes de cadmium et de magnésium au repos.

Tableau II

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
f_{Cd}	47,46	46,51	44,07	41,00	38,01	35,32	32,88	30,64	28,61
f_{Mg}	12,19	11,71	10,69	9,72	8,94	8,28	7,65	7,02	6,39

b) Corrections introduites par les déplacements atomiques dus à l'agitation thermique et à la différence de taille des atomes.
Principe de leur détermination.

Dans une solution solide binaire, lorsque les atomes A et B présentent une différence de taille et vibrent autour de leur position d'équilibre sous

l'influence de la température, les facteurs de diffusion f_A et f_B deviennent respectivement

$$f_A \exp - M_A \text{ et } f_B \exp - M_B \text{ avec } M_A = M_{t_A} + M_s, M_B = M_{t_B} + M_s$$

M_{t_A} et M_{t_B} sont les facteurs de température ou facteurs de Debye relatifs aux atomes A et B, M_s est un facteur de température équivalent lié à la différence de taille des atomes A et B dans la solution.

Nous pouvons écrire

$$M_A = \frac{8\pi^2}{\lambda} \sin^2 \theta \langle u_{A n}^2 \rangle$$

$$M_B = \frac{8\pi^2}{\lambda} \sin^2 \theta \langle u_{B n}^2 \rangle \quad \text{avec} \quad \langle u_{A n}^2 \rangle = \langle u_{t_A n}^2 \rangle + \langle u_{s n}^2 \rangle \quad \text{et}$$

$$\langle u_{B n}^2 \rangle = \langle u_{t_B n}^2 \rangle + \langle u_{s n}^2 \rangle$$

$\langle u_{A n}^2 \rangle$ et $\langle u_{B n}^2 \rangle$ représentent les moyennes quadratiques de déplacements des atomes A et B par effet d'agitation thermique et par effet de taille dans une direction normale au plan réflecteur (hkl).

On peut envisager l'emploi d'une méthode permettant d'atteindre, dans certaines conditions, les facteurs M_A et M_B . Elle consisterait à porter, en fonction de $(\frac{\sin \theta}{\lambda})^2$, d'une part,

$$\log \frac{I_{ss}}{nF^2(L.P)} = \log C + \log S^2 - 2(B - gb) \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2,$$

$$\log \frac{I_f}{nF^2(L.P)} = \log C - 2(B - pb) \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2, \text{ de l'autre.}$$

Dans ces expressions I_{ss} et I_f représentent respectivement les intensités des réflexions de surstructure et des réflexions fondamentales ; $\underline{C}$ est une constante de proportionnalité ;

$$B = M / \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2, \quad M = M_A + \varepsilon = M_B - \varepsilon$$

$$b = \varepsilon / \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2, \quad p = \frac{C_A^2 f_A^2 - C_B^2 f_B^2}{(C_A f_A + C_B f_B)^2}$$

$$g = \frac{f_A^2 - f_B^2}{(f_A - f_B)^2}$$

Le premier membre de ces égalités est connu pour chaque réflexion mesurée. La différence des ordonnées à l'origine des deux courbes obtenues, donne directement LogS^2 . Leur pente initiale donne $2(B - pb)$ et $2(B - gb)$ et par conséquent, à partir des relations de définition ci-dessus, B_A et B_B . Si nous voulions atteindre B_{tA} et B_{tB} (ou M_{tA} et M_{tB}) il suffirait de déterminer B_A et B_B à des températures suffisamment différentes et telles que l'hypothèse d'équipartition des énergies puisse être faite ; dans ce cas, en effet, B_{tA} et B_{tB} sont proportionnels à la température absolue.

Expérimentalement, il est très souvent impossible d'utiliser cette méthode car elle nécessite la mesure précise des intensités d'un grand nombre de réflexions fondamentales et de réflexions de surstructure. Elle ne peut donc être utilisée que si l'échantillon de solution solide est une poudre parfaite c'est-à-dire constituée de cristallites distribués au hasard. Nous verrons que nos alliages présentent des textures d'orientation non reproductibles qui ne nous permettent pas d'appliquer cette technique.

De façon approchée, nous sommes donc conduit à admettre, comme il est très souvent fait, que les atomes A et B ont des déplacements moyens très

voisins d'une valeur commune et nous adoptons un facteur de température et d'effet de taille :

$$M = \frac{8\pi^2}{2} \sin^2 \theta \langle u_t^2 + u_s^2 \rangle_n$$

affectant le facteur de structure. Dans cette expression, $\bar{u}_t^2$ n'a pas de signification physique et représente la moyenne quadratique de déplacement, par agitation thermique, d'un atome fictif défini par la composition de l'alliage.

Dans le cas général d'une structure dans laquelle les atomes ne vibrent pas nécessairement de façon isotrope, on peut atteindre les moyennes quadratiques des déplacements atomiques d'origine thermique et d'origine statique dans trois directions orthogonales Ox, Oy et Oz en mesurant les rapports d'intensités de deux réflexions fondamentales d'indices (hoo) puis (oko) et (ool).

II.4.1.3 - Principe de la détermination du paramètre d'ordre à grande distance S

En formant le rapport de l'intensité d'une raie de surstructure à celle d'une raie fondamentale, il vient :

$$(II.4) \quad \frac{I_{ss}}{I_f} = S^2 \frac{(n(L.P)A^2 (f_{Cd} - f_{Mg})^2 \exp - 2M)_{ss}}{(n(L.P)A^2 (f_{Cd} + Ef_{Mg})^2 \exp - 2M)_f}$$

Dans cette expression, $\underline{A}$ vaut 1,2 ou 3 selon les indices de la réflexion, $\underline{E}$ vaut 1 pour l'alliage équiatomique CdMg et 3 pour l'alliage stoechiométrique CdMg₃. Si l'on connaît le facteur de température et d'effet de taille $\underline{M}$, le paramètre d'ordre à grande distance $\underline{S}$ devient la seule inconnue de cette formule. Il est obtenu expérimentalement à partir du rapport I_{ss}/I_f mesuré.

II.4.2 - Expression théorique de l'intensité diffusée par une poudre de solution solide de substitution.

L'intensité du fond continu I_{diff} d'un diagramme Debye-Scherrer est la somme de trois termes :

$$I_{\text{diff.}} = I_D + I_C + I_{TS}$$

I_D est l'intensité diffusée due au désordre de substitution

I_C est l'intensité due à l'effet Compton

I_{TS} est l'intensité due à l'agitation thermique et à une différence de taille éventuelle entre les atomes A et B dans la solution solide.

Les intensités I_C et I_{TS} peuvent être calculées. Le calcul de I_{TS} n'est possible que si l'on connaît les moyennes quadratiques de déplacement des atomes et si l'on formule un certain nombre d'hypothèses simplificatrices.

II.4.2.1 - L'intensité due au désordre de substitution I_D

Suivant la théorie et la formule de Debye, l'intensité diffusée, caractéristique du désordre de substitution d'une solution solide binaire, peut se mettre sous la forme suivante :

$$(II.5) \quad I_D(k) = C_A C_B (f_A - f_B)^2 (1 - S^2) \left[1 + \sum_{i=1}^{\infty} m_i \alpha_i \frac{\sin kr_i}{kr_i} - \sum_{i=1}^{\infty} m_i \beta_i \left(\frac{\sin kr_i}{kr_i} - \cos kr_i \right) \right]$$

Dans cette expression, $k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, θ angle de Bragg, λ longueur d'onde utilisée, ρ_i sont des paramètres de corrélation déterminés par $\rho_i = \alpha_i - \alpha_{im} S^2$.

α_{im} représentent les valeurs maximales des paramètres de Cowley α_i correspondant à l'alliage stoechiométrique idéalement ordonné à grande distance.

Dans le cas des alliages ordonnés CdMg_3 et CdMg dont les structures sont décrites au paragraphe II.3, nous avons, en négligeant les écarts à la structure compacte idéale, les données indiquées au tableau III.

Les paramètres de corrélation ρ_i qui interviennent dans l'intensité diffusée sont reliés très simplement aux paramètres $v_{AB}(r_i)$ définis précédemment dans le cas d'un alliage désordonné à grande distance.

Tableau III

Couche atomique i	Nombre de voisins m _i	r _i	α _{im}
1	12	a	- 0,333
2	6	a√2	+ 1
3	2	a√ $\frac{8}{3}$	+ 1
4	18	a√3	- 0,333

Nous avons en effet :

$$\rho_i = \alpha_i = - \frac{v_{AB}(r_i)}{C_A C_B}$$

β_i sont des coefficients qui tiennent compte d'une différence de taille éventuelle des atomes dans la solution. Pour la première couche de coordination, il peut se mettre sous la forme suivante (20) :

$$\beta_1 = \frac{f_A}{f_A - f_B} \epsilon_{AA} \left(\frac{C_A}{C_B} + \rho_1 \right) + \frac{f_B}{f_B - f_A} \epsilon_{BB} \left(\frac{C_B}{C_A} + \rho_1 \right)$$

$$\epsilon_{AA} = \frac{(r_{AA} - r_1)}{r_1} \quad ; \quad \epsilon_{BB} = \frac{(r_{BB} - r_1)}{r_1}$$

r_{AA} = distance d'un atome A origine à un autre atome A sur la première couche

r_{BB} = distance d'un atome B origine à un autre atome B sur la première couche

Examinons l'expression de l'intensité de désordre I_D dans les cas suivants :

a) Solution solide d'atomes de taille identique idéalement désordonnée

$$S = 0, \quad \rho_i = 0, \quad \beta_i = 0$$

$I_D(k) = C_A C_B (f_A - f_B)^2$ est l'intensité monotone de Laue.

b) Solution solide non idéalement désordonnée à grande distance :

$S = 0$; l'intensité $I_D(k)$ est modulée par les paramètres d'ordre $\rho_i = \alpha_i$ et de taille β_i .

c) Solution solide partiellement ordonnée à grande distance :

s'il n'existe pas de corrélation sur les sous-réseaux

$$(\rho_i = \alpha_i - \alpha_{im}, S^2 = 0) : I_D(k) = C_A C_B (f_A - f_B)^2 (1 - S^2)$$

S'il y a corrélation : l'intensité $I_D(k)$ est modulée par les paramètres de corrélation ρ_i et de taille β_i .

d) Solution solide idéalement ordonnée à grande distance :

$$S = 1, \quad \rho_i = 0, \quad \alpha_i = \alpha_{im}$$

Dans ce cas, $I_D(k) = 0$

II.4.2.2 - L'intensité Compton

Nous faisons l'hypothèse que l'intensité Compton diffusée par l'alliage est la somme des intensités diffusées par les atomes individuels : $I_C = C_A I_A + C_B I_B$; I_A et I_B représentent les intensités de diffusion Compton des éléments A et B.

Les valeurs de l'intensité Compton du magnésium sont fournies par les Tables Internationales de Cristallographie ; celles du cadmium sont déduites par interpolation linéaire entre les intensités Compton du germanium et du xénon.

II.4.2.3 - Intensité d'origine thermique et statique

En considérant toujours que les atomes A et B ont des déplacements moyens très voisins d'une valeur commune, l'intensité diffusée d'origine thermique et statique peut se mettre sous la forme suivante :

$$I_{TS} = (C_A f_A + C_B f_B)^2 \left[(1 - \exp - 2M_t)W(k) + (1 - \exp - 2M_s)H(k) \right]$$

L'intensité diffusée d'origine purement thermique est modulée par une fonction $W(k)$ qui, à notre connaissance, n'a été calculée que dans le cas de structures cubiques polycristallines ne contenant qu'un seul type d'atomes (21) (22) (23) (24). La diffusion d'origine thermique est fortement modulée dans le cas des monocristaux : elle présente des pics de diffusion bien localisés ; les pics d'ordre 1, les plus intenses, ont des positions identiques à celles des réflexions fondamentales et nous devrions, en toute rigueur, en tenir compte dans les mesures d'intensités diffractées. Il faut remarquer cependant que le rapport de l'intensité du pic de diffusion d'ordre 1 à celle des réflexions fondamentales d'un échantillon polycristallin est très faible, de l'ordre de 1 à 3 %. Quand on mesure des rapports d'intensité de réflexions fondamentales, l'erreur que l'on commet en négligeant les pics de diffusion d'ordre 1 est encore beaucoup plus réduite. Dans les solutions solides polycristallines, la modulation de l'intensité thermique est amortie par un effet de moyenne qui ne peut cependant pas l'éliminer complètement. Nous ne connaissons pas la forme théorique de cette modulation pour les alliages que nous avons étudiés. D'autre part, les oscillations de l'intensité thermique ne sont pas perceptibles expérimentalement lorsqu'on la mesure sur un alliage complètement ordonné à grande distance, si bien qu'il nous a paru raisonnable de prendre $W(k)$ égal à l'unité, ce qui revient à utiliser un modèle de Debye.

L'intensité diffusée d'origine purement statique est modulée par une fonction $H(k)$, du même type que $W(k)$, calculée uniquement pour des structures cubiques polycristallines (18) (25). Dans tous les cas, $H(k)$ présente des modulations relativement faibles et reste toujours voisine de l'unité. Elle en diffère au plus de 10 % (25).

Nous verrons au chapitre IV que les tailles des atomes de cadmium et de magnésium sont identiques dans la solution solide. Il est donc entièrement justifié dans ce cas particulier, de considérer que la fonction $H(k)$ est égale à l'unité.

Nous pouvons donc écrire l'intensité d'origine thermique et statique sous la forme simple suivante :

$$I_{TS} = (C_A^f + C_B^f)^2 (1 - \exp - 2M)$$

$$\text{avec } M = M_t + M_s$$

II.4.2.4 - Principe de la détermination des paramètres d'ordre à courte distance et de taille

Il consiste à déterminer le profil des intensités diffusées expérimentales corrigées du bruit de fond et de l'effet de polarisation en fonction de l'angle d'observation. Ces intensités diffusées expérimentales sont ensuite étalonnées en unités électrons puis corrigées de la contribution des intensités Compton, thermique et statique. Nous obtenons ainsi le profil d'intensité diffusée due au désordre de substitution. Son exploitation par deux techniques mathématiques différentes, exposées au chapitre IV, permet d'atteindre les paramètres d'ordre à courte distance et le coefficient de taille β_1 .

CHAPITRE III

DIAGRAMME DE TRANSFORMATION DANS L'ETAT SOLIDE DES ALLIAGES CADMIUM-MAGNESIUM DE TENEUR COMPRISE ENTRE 20 et 80 at.% Cd INFLUENCE DES CONTRAINTES.

III.1 - INTRODUCTION

Un diagramme de transformation dans l'état solide des alliages cadmium-magnésium a été proposé tout d'abord par Grube et Schiedt (26) sur la base de mesures dilatométriques et de résistivité électrique. Hume-Rothery et Raynor (27) lui apportèrent de petites modifications, puis Hirabayashi et ses collaborateurs (28) (29), par des mesures de chaleur spécifique, confirmèrent, en première approximation, ces premiers résultats. Jusqu'en 1957, on connaissait, essentiellement grâce aux travaux de ces auteurs, le diagramme présenté *figure 13* qui indique les températures de transformation des alliages contenant de 20 à 80 at. % Cd. La courbe de fin de transformation serait constituée de trois branches qui se raccorderaient en deux points singuliers pour des teneurs approximatives de 38 et 68 at. % Cd. Elle ne présenterait qu'un seul maximum situé à la composition remarquable CdMg.

Les courbes de début de transformation présentent un certain nombre d'anomalies dont la plus difficile à interpréter est leur intersection avec la courbe de fin de transformations pour les compositions stoechiométriques CdMg₃ et Cd₃Mg.

FIGURE 13

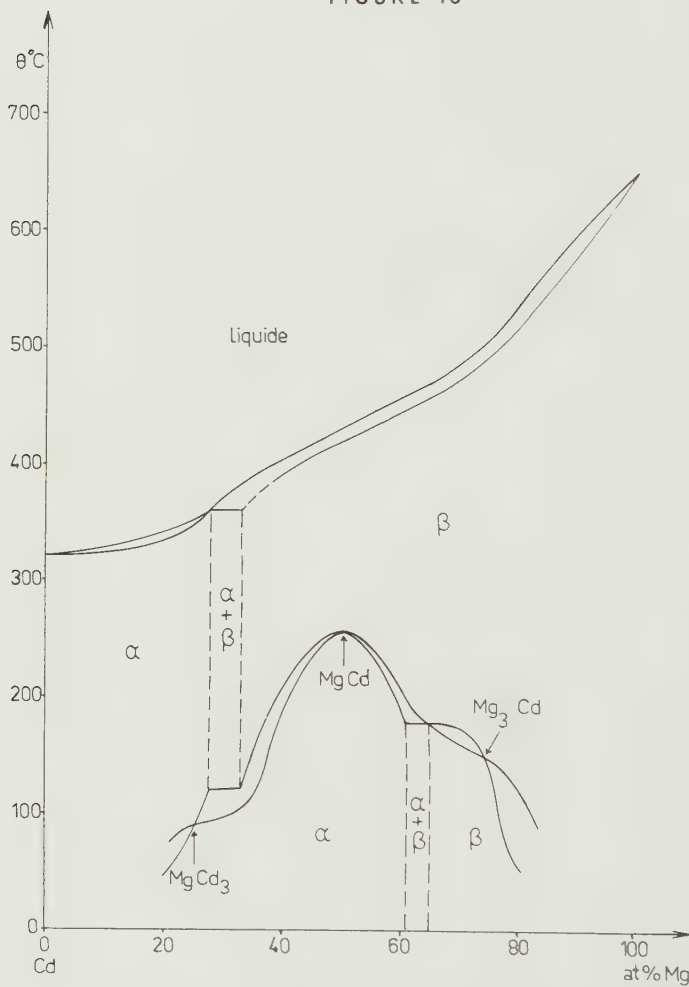


Diagramme établi à partir des données de Grube et Schiedt, Hume-Rothery et Hirabayashi.

FIGURE 14

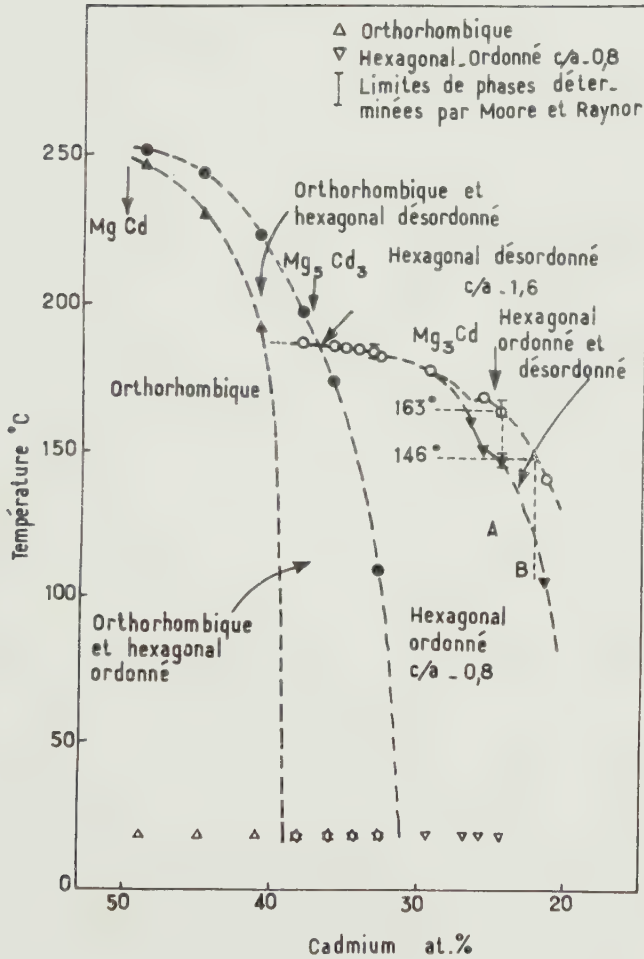


Diagramme de Moore et Raynor (30).

Une étude radiocristallographique des alliages contenant entre 22 et 48,8 at. % de cadmium a permis à Moore et Raynor (30) de proposer, dans le domaine des fortes teneurs en magnésium, le diagramme présenté *figure 14*.

On observait à la composition CdMg_3 , un domaine biphasé dans lequel coexisteraient une phase ordonnée et une phase désordonnée. La mise en désordre des alliages dont la teneur en cadmium est supérieure à 28 at. %, s'effectuerait sans passage par une zone biphasée. Ces auteurs ne mettent pas en évidence l'existence d'un palier péritectique et ne précisent pas le mécanisme de transformation de l'alliage équiatomique CdMg . Ils ne se prononcent pas clairement sur l'ordre thermodynamique des transformations. Ils les considèrent cependant dans chaque cas comme des transformations athermiques ce qui, en toute logique, les classerait dans le second ordre.

Les travaux de Kuzmenko et Kalna (31) qui étudièrent, par diffraction des rayons X, les alliages de teneurs inférieures à 33 at. % Cd et supérieures à 66 at. % Cd, n'apportent aucune précision supplémentaire (*figure 15*).

FIGURE 15

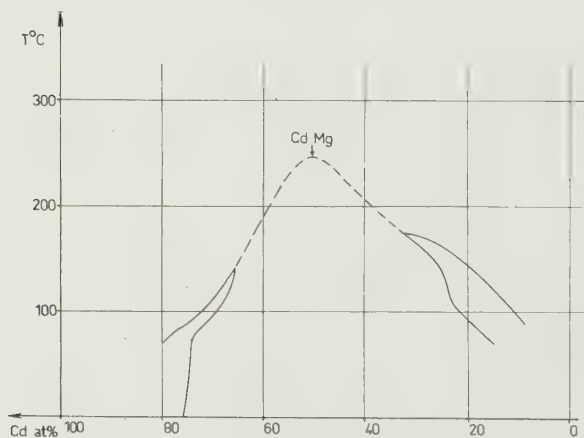


Diagramme partiel de Kuzmenko et Kalna (31).

Parmi d'autres travaux assez partiels, nous citerons ceux d'Edwards (32) qui mettent en évidence un processus biphasé de mise en désordre des alliages à 20, 25 et 30 at. % Cd et font apparaître un décalage entre les températures de transformation obtenues au chauffage et au refroidissement. Aucune interprétation de ce phénomène d'hystérésis n'est donnée.

Enfin, Kamath, Craig et Wallace (33) ont mis en évidence un domaine biphasé dans les alliages riches en cadmium, sans cependant s'intéresser aux alliages qui seraient susceptibles de subir une transformation péritectique.

Ces travaux laissent persister une certaine confusion qui pourrait être attribuée en partie à la difficulté de distinguer les phases hexagonales ordonnée et désordonnée dans les zones où elles peuvent coexister. Nous nous proposons de montrer, dans le présent chapitre, comment il est possible de résoudre cette difficulté et d'établir de façon précise les lignes de transformation dans l'état solide des alliages cadmium-magnésium.

III.2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME

Les alliages que nous avons étudiés peuvent être classés, selon les transformations qu'ils subissent, en huit catégories (Tableau IV).

Le passage ordre $\longleftrightarrow$ désordre peut être suivi, d'une façon générale, en étudiant l'évolution des raies de surstructure et, en particulier, les variations de leur intensité en fonction de la température. Or cette intensité est sensible à la fois au paramètre d'ordre à grande distance en phase unique partiellement ordonnée et à ce paramètre ainsi qu'au rapport volumique des phases dans le cas d'un mélange éventuel phase ordonnée + phase désordonnée. Parfois, la mise en ordre à grande distance modifie de façon sensible les distances interatomiques et entraîne un abaissement de symétrie important (AuCu, CdMg). Dans ce cas, les raies fondamentales des phases ordonnée et désordonnée peuvent être soit totalement différentes ou soit suffisamment séparées, ce qui permet de mettre en évidence le mélange biphasé par une méthode classique d'apparition et de disparition de raies. Parfois au contraire, la mise en ordre ne modifie pas sensiblement les

TABLEAU IV

Catégorie	Transformations	Compositions (at. Cd % $\pm$ 0,05 %)
a	$I \rightleftharpoons I + \alpha \rightleftharpoons \alpha$	20,85 ; 22,90 ; 24,00 ; 25,20 ; 26,10 ; 27,10 ; 28,00 ; 29,00 ; 30,00 ; 31,95
b	$I + II \rightleftharpoons I \rightleftharpoons I + \alpha \rightleftharpoons \alpha$	34,00 ; 35,90
c	$I + II \rightleftharpoons II + \alpha \rightleftharpoons \alpha$	37,90 ; 40,00
d	$II \rightleftharpoons II + \alpha \rightleftharpoons \alpha$	41,85 ; 44,05 ; 45,80 ; 47,90 ; 50,00 ; 51,90 ; 55,90 ; 59,95
e	$III + II \rightleftharpoons II + \alpha \rightleftharpoons \alpha$	61,90 ; 64,00 ; 65,95
f	$III + II \rightleftharpoons III \rightleftharpoons III + \alpha \rightleftharpoons \alpha$	67,05
g	$III \rightleftharpoons III + \alpha \rightleftharpoons \alpha$	69,00 ; 72,10
h	$III + \alpha \rightleftharpoons \alpha$	75,05 ; 77,90 ; 79,85

les distances interatomiques. C'est le cas, par exemple, de AuCu_3 , CdMg_3 . Les phases ordonnée et désordonnée cristallisent dans le même système et leurs mailles cristallines ont des paramètres extrêmement voisins. Les réflexions insensibles à l'ordre sont pratiquement confondues, de sorte que, ni la méthode d'apparition et de disparition des raies, ni la méthode paramétrique, ne permettent de mettre en évidence, de façon classique, le caractère biphasé de l'état d'équilibre.

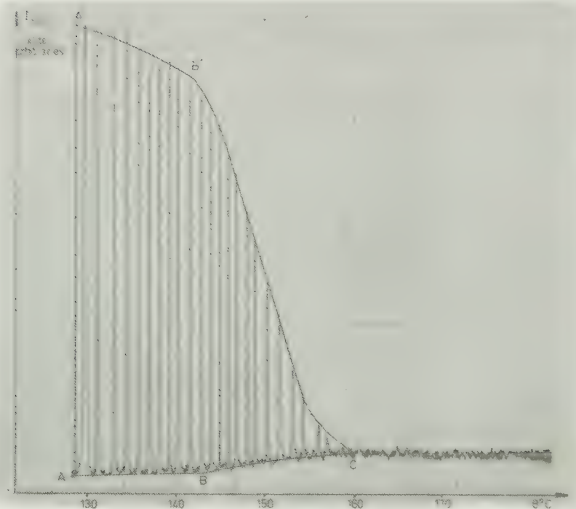
Nous avons alors été amené à utiliser la méthode mise au point par M. Gantois (2) (34) (35) dans les alliages or-cuivre et or-cuivre-nickel. Elle

consiste à suivre, en fonction de la température, les variations de la diffusion spécifique du désordre de substitution dues à la phase désordonnée.

Nous avons tout particulièrement étudié l'alliage à 25,20 at. % Cd, car il permet d'éprouver la sensibilité de cette nouvelle méthode en comparant les résultats qu'elle donne avec ceux de la méthode paramétrique qui, pour cette composition particulière, possède encore une sensibilité suffisante. En effet, les distances interatomiques de la phase ordonnée I et de la phase désordonnée α sont suffisamment différentes pour provoquer, dans la zone de mélange ($\alpha + I$), un élargissement faible, mais mesurable, des raies (0001). Dans cette étude, l'alliage a été préalablement recuit à 330°C et se trouve ainsi libéré de ses contraintes d'origine mécanique. Nous préciserons ultérieurement l'influence de ces contraintes sur les transformations d'un alliage incomplètement recristallisé. Nous avons suivi l'évolution du diagramme de diffraction au cours de la mise en ordre ou de la mise en désordre grâce au dispositif de diffraction des rayons X à température élevée. En traitement isotherme de longue durée, les fluctuations de températures de l'échantillon demeurent toujours inférieures à 1°C.

Dans nos expériences, l'alliage est soumis soit à un chauffage, soit à un refroidissement dont la vitesse est suffisamment faible pour que l'équilibre soit pratiquement atteint à chaque instant (1°C/7 mn). On suit à la fois l'intensité d'une raie de surstructure et l'intensité du fond continu de diffusion grâce à un balayage alternatif du compteur. La réflexion de surstructure choisie est voisine du maximum de la courbe de diffusion que l'on obtient dans les alliages entièrement désordonnés. L'enregistrement des intensités est fait, en fonction de la température, grâce à un enregistreur X-Y. L'élongation maximale en Y représente l'intensité de la raie, l'élongation minimale, l'intensité du fond continu (36) (37). Le diagramme de la figure 16 montre à la fois les variations de l'intensité maximale de la réflexion de surstructure (10 $\bar{1}$ 1) et l'évolution de l'intensité du fond continu de diffusion avec la température. Il est évident que ce diagramme ne donne aucune indication sur les modifications du profil de la raie. Il est souhaitable de s'affranchir de toute erreur d'interprétation en enregistrant simultanément, et indépendamment, les variations de l'intensité en fonction

FIGURE 16



Variations de l'intensité de la raie de surstructure ($10\bar{1}1$) et de celle du fond continu en fonction de la température pour l'alliage à 25,20 at. Cd % recuit préalablement à 330°C.

Vitesse de chauffage : 1°C/7 mn. Les points B et C limitent, en température, le domaine biphasé ($\alpha + I$).

FIGURE 17



Evolution parallèle de l'intensité de la raie de surstructure ($10\bar{1}1$) et de celle du fond continu au cours de la mise en désordre progressive de l'alliage à 25,20 at. Cd %. On remarque que la raie ($10\bar{1}1$) disparaît sans subir d'élargissement notable.

de l'angle à l'aide de l'enregistreur X-t habituel du goniomètre. La figure 17 représente le diagramme obtenu dans ces conditions.

La lente décroissance de l'intensité de la raie de surstructure ($10\bar{1}1$) le long de A'B' représente la diminution du degré d'ordre à grande distance de la phase ordonnée I. Elle est d'ailleurs accompagnée, le long de AB, d'un accroissement tout juste perceptible du fond continu qui est dû, pour une part à la diminution du degré d'ordre à grande distance, pour une autre à l'augmentation de l'agitation thermique.

A partir du point B', I ($10\bar{1}1$) décroît très rapidement jusqu'à s'annuler au point C pendant que le fond continu croît très nettement de B en C. Cette évolution se poursuit sans élargissement notable de la réflexion ($10\bar{1}1$) (figure 17). La nette discontinuité qui apparaît en B implique un changement de processus de la transformation. Aussi, admettons-nous par analogie à ce qui se produit dans les alliages or-cuivre et or-cuivre-nickel (34) (35), que l'arc de courbe BC représente l'apparition progressive de la phase α désordonnée à grande distance au détriment de la phase I ordonnée à grande distance. La phase α apparaît à 143°C et la phase I disparaît complètement à 160°C. Pour un chauffage et un refroidissement effectués à la faible vitesse de 1°C/7 mn., les températures critiques sont identiques. La transformation est donc parfaitement réversible. Edwards (32) avait noté, au contraire, une hystérésis de 7°C : il obtient un domaine biphasé qui s'étend au chauffage de 144 à 154°C et au refroidissement de 147 à 140°C. Aucune interprétation de ce phénomène d'hystérésis n'a été proposée.

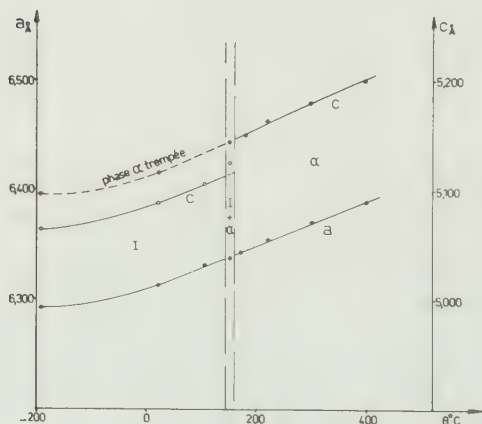
Notre interprétation est confirmée par le fait que l'intensité de la raie fondamentale ($20\bar{2}0$) n'est pas modifiée au moment de la transformation alors que le fond continu varie notablement entre 143 et 160°C.

Chaque fois que nous l'avons pu, nous avons comparé les résultats obtenus par diffusion des rayons X à ceux que donne la méthode paramétrique. En effet, comme nous l'avons signalé, le paramètre c du réseau hexagonal ordonné

est, pour la composition CdMg_3 , légèrement plus faible que celui du réseau désordonné. La figure 18 représente en effet les variations des paramètres $\underline{a}$ et $\underline{c}$ de l'alliage stoechiométrique CdMg_3 en fonction de la température. Nous observons que le paramètre $\underline{a}$ n'est pas affecté par la mise en ordre alors que le paramètre $\underline{c}$ subit une discontinuité. L'apparition du mélange biphasé ($\alpha + \text{I}$) provoque ainsi un élargissement des raies du type (0001) ; la largeur des raies fondamentales (hkio) reste inchangée.

Pour des raisons de sensibilité, il nous a semblé préférable d'étudier, en fonction de la température, les variations du rapport $\frac{H}{L}$ de la hauteur de la raie à sa largeur à mi-intensité. Ce rapport est en effet plus sensible à l'apparition de la phase α que la largeur à mi-intensité car, l'intensité intégrale de la raie fondamentale (0001) se conservant, L augmente et H diminue.

FIGURE 18

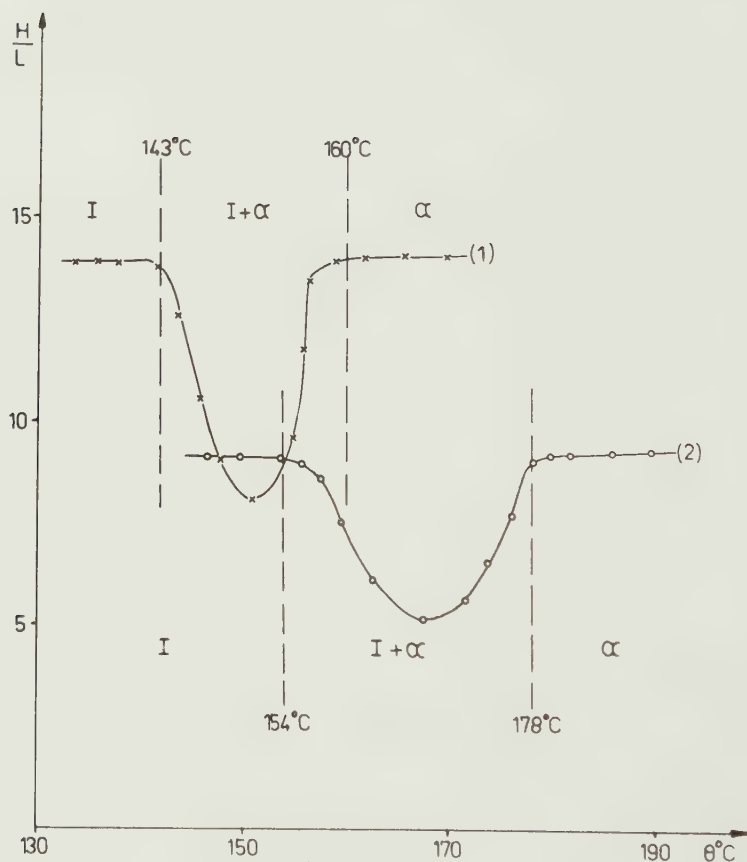


Variations, en fonction de la température, des paramètres cristallins $\underline{a}$ et $\underline{c}$ de l'alliage à 25,20 at. Cd %.

Les variations de ce rapport sont représentées sur la figure 19 (courbe 1). On constate que les températures de transformation sont rigoureusement identiques à celles que l'on obtient par diffusion des rayons X. La méthode d'enregistrement des intensités diffusées que nous proposons pour étudier le diagramme d'équilibre des alliages cadmium-magnésium, est utilisée seule, chaque fois que la méthode paramétrique tombe en défaut parce que le paramètre $\underline{c}$ n'est pratiquement pas modifié par la mise en désordre.

L'utilisation de cette méthode nécessite cependant un certain nombre de précautions ; il faut, en particulier, s'assurer que le paramètre d'ordre à grande distance des phases ordonnées ne tend pas vers une limite inférieure trop faible. Si cela se produisait, la diffusion due au désordre de substitution serait très importante avant que ne se déclenche le mécanisme biphasé de la transformation : il deviendrait alors très difficile de déceler une augmentation de cette intensité qui serait due à l'apparition de la phase désordonnée ; de plus, la corrélation entre atomes mal placés pourrait devenir importante et le fond continu serait modulé par effet d'ordre à courte distance sur les sous-réseaux. En fait, les valeurs limites des paramètres d'ordre à grande distance que nous avons mesurées dans les phases ordonnées DO_{19} et B_{19} des alliages stoechiométriques $CdMg_3$ et $CdMg$ sont respectivement égales à 0,75 (38) et 0,80 (39) (chapitre IV). Une étude très soignée du fond continu du diagramme de la phase partiellement ordonnée $CdMg_3$ nous a permis d'observer une faible modulation qui prouve l'existence d'une certaine corrélation entre les atomes en position incorrecte sur les sous-réseaux (40) (chapitre IV). Cependant, l'excellent accord entre les valeurs des températures de transformation déterminées par la méthode paramétrique et la méthode de diffusion appliquée aussi bien au voisinage d'une raie de surstructure que d'une raie fondamentale, montre que la sensibilité de détection de la phase α désordonnée dans son mélange avec la phase ordonnée n'est pas affectée de façon appréciable par cet ordre local sur les sous-réseaux. La présence de cet ordre à courte distance en phase ordonnée à grande distance marque une différence de comportement entre l'alliage $CdMg_3$ et les alliages $AuCu_3$ et $AuCu_{(1-x)Ni_{(x)}}$ pour lesquels le désordre à grande distance s'établit sans corrélation observable entre les atomes mal placés (34) (35).

FIGURE 19



Variations du rapport H/L de la hauteur H de la raie (0002) à sa largeur L à mi-intensité en fonction de la température de mise en équilibre de l'alliage à 25,20 at. Cd %. Les variations de ce rapport attribuent aux limites du domaine ($\alpha + I$) les mêmes valeurs que la diffusion des rayons X.

(courbe 1) : alliage recuit à 330 $^{\circ}\text{C}$

(courbe 2) : alliage recuit à 220 $^{\circ}\text{C}$

Dans le diagramme que nous proposons (37) (41), le tracé complet des courbes conjuguées (*figure 20*) relatives aux alliages des groupes a, b, c et e n'a pu être effectué que par la méthode de diffusion des rayons X. En effet, dans ces domaines de composition, les raies de la phase désordonnée α , sont indiscernables de celles de la phase I et les raies de surstructure des phases I et III sont superposées à celles de la phase II.

Nous suivons l'apparition ou la disparition des phases I et III grâce à la raie de surstructure $(10\bar{1}1)$, celle de la phase II grâce à la raie (011) qui dérive d'une raie de surstructure.

A notre connaissance, l'existence des paliers péritectoïdes BC et EK (*figure 20*) est démontrée, pour la première fois expérimentalement, par la coïncidence, à $\pm 0,5^\circ\text{C}$ près, des températures de début de transformation des alliages à 37,90 et 40,00 at. % Cd (palier BC), à 61,90, 64,00 et 65,95 at. % Cd (palier EK). Ces coïncidences apparaissent sur les courbes des *figures 21 et 22* qui représentent les variations, en fonction de la température, de l'intensité totale diffusée au voisinage des réflexions $(10\bar{1}1)_I$ ou $(10\bar{1}1)_{III}$ et $(011)_{II}$.

La détermination précise des lignes conjuguées HG et CD n'a pu être réalisée que grâce à l'extrême sensibilité de nos enregistrements du fond continu. En particulier, notre méthode permet de mettre en évidence la phase α dans le mélange $(I + \alpha)$ pour les teneurs en cadmium comprises entre 28 et 36 at. %, c'est-à-dire dans la région où les courbes conjuguées sont très voisines. Moore et Raynor (30) qui utilisaient des mesures de largeur de raie à mi-intensité, ne sont pas parvenus à déceler la phase α dans cette région du diagramme (*figure 14*).

Dans le cas des alliages appartenant aux groupes d, f, g et h, le tracé des courbes conjuguées a été effectué à la fois par la méthode classique d'observation de l'apparition ou de la disparition, en température croissante ou décroissante, des raies $(10\bar{1}1)_\alpha$, $(0002)_\alpha$ et $(021)_{II}$, $(III)_{II}$, $(002)_{II}$ et par la méthode de diffusion. Les courbes PE et NL' sont identiques à celles qu'obtiennent Kamath et ses collaborateurs (33). Cependant, ces auteurs n'ont pas mis en évidence le palier péritectoïde EK.

FIGURE 20

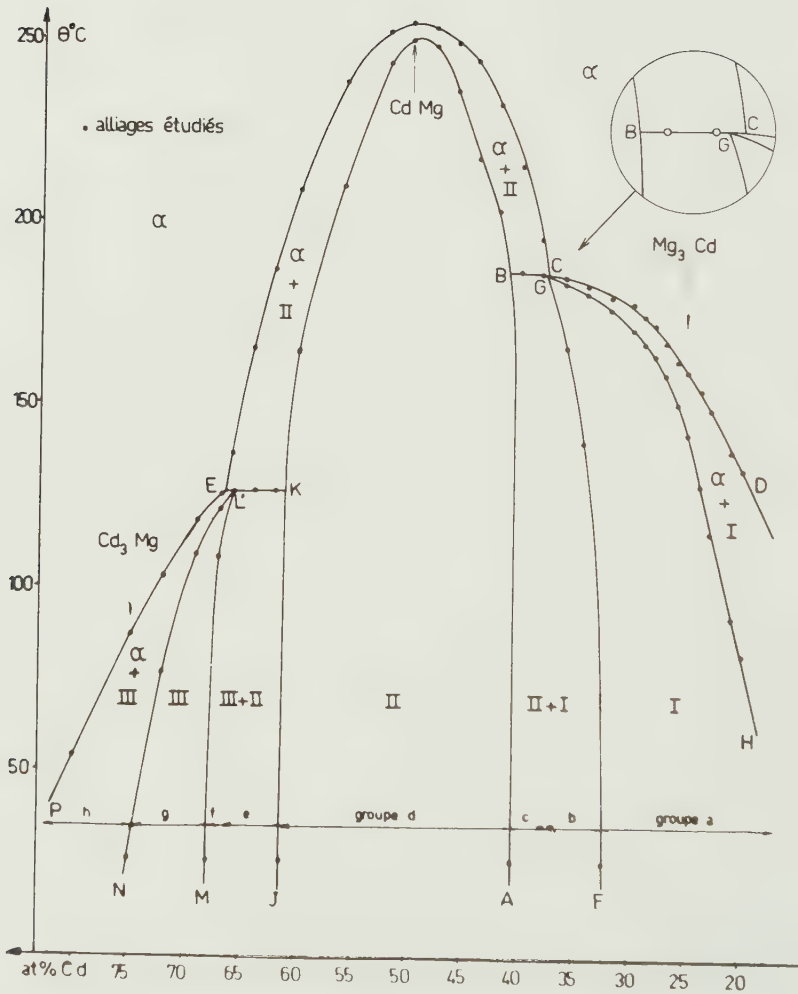
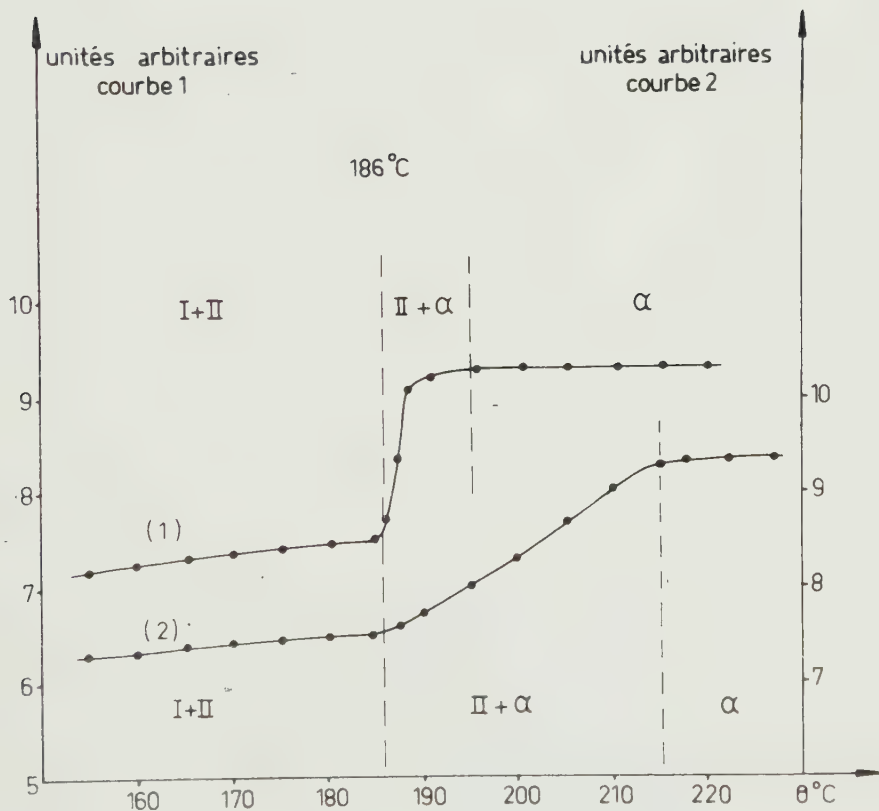


Diagramme de transformation dans l'état solide des alliages cadmium-magnésium de teneurs en cadmium comprises entre 20 et 80 at. %.

FIGURE 21



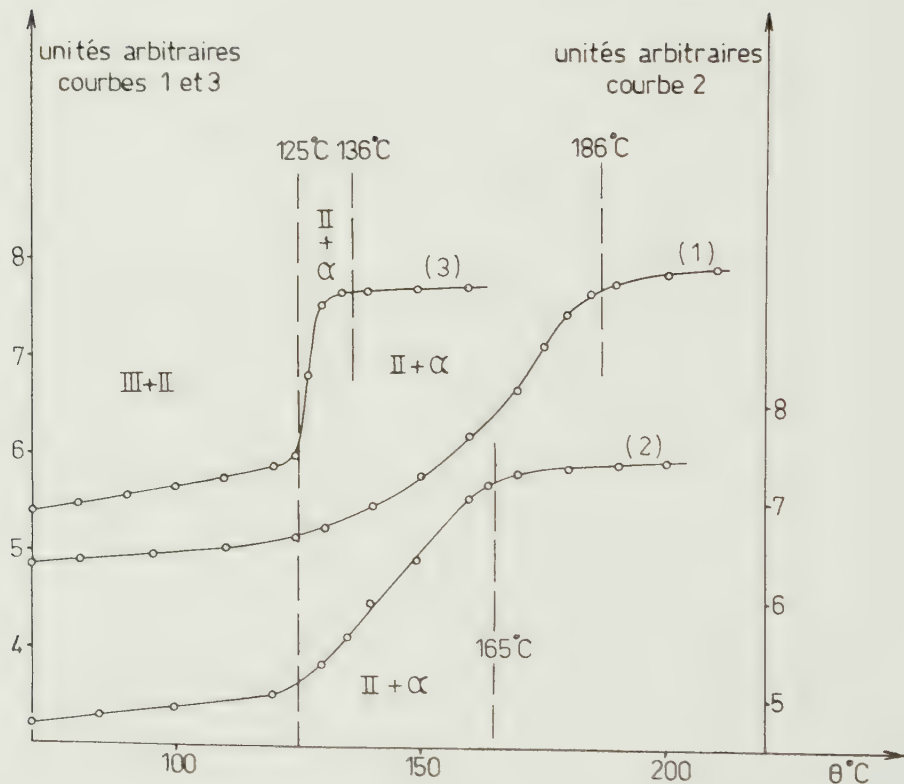
Variations, en fonction de la température, de l'intensité totale diffusée :

(Courbe 1) : alliage à 37,90 at. Cd %

(Courbe 2) : alliage à 40,00 at. Cd %.

La légère croissance de l'intensité dans le domaine (I + II) est due à la diminution des paramètres d'ordre des phases I et II et à l'augmentation de l'agitation thermique. A 186°C, l'apparition de la phase désordonnée α en grande quantité (alliage à 37,90 at. Cd %) ou en faible quantité (alliage à 40,00 at. Cd %), se traduit par une augmentation rapide (Courbe 1) ou lente (Courbe 2) du fond continu. La température de la transformation $II + \alpha \rightarrow \alpha$ est déterminée avec plus de précision sur la courbe de variations de l'intensité de la raie (011)_{II'}.

FIGURE 22



Variations, en fonction de la température, de l'intensité totale diffusée :

(Courbe 1) : alliage à 61,90 at. Cd %

(Courbe 2) : alliage à 64,00 at. Cd %

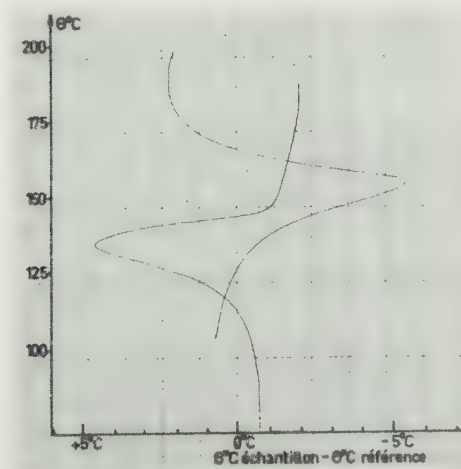
(Courbe 3) : alliage à 65,95 at. Cd %

À 125°C , l'apparition de la phase désordonnée α se traduit par une augmentation du fond continu. La température de la transformation $\text{II} + \alpha \rightarrow \alpha$ est obtenue de façon plus précise à partir des variations de l'intensité des raies $(021)_{\text{II}}$, $(111)_{\text{II}}$ et $(002)_{\text{II}}$.

L'analyse thermique différentielle effectuée avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de $4^{\circ}\text{C}/\text{mn.}$ met parfaitement en évidence la transformation biphasée des alliages appartenant aux groupes a, b, d, f et g. La figure 23 représente la courbe d'analyse thermique différentielle de l'alliage à 25,20 at. % Cd. Les vitesses de chauffage et de refroidissement relativement élevées, imposées par les conditions de sensibilité optimale de cette méthode, entraînent une hystérésis d'origine purement thermique. Moore et Raynor (30), qui n'ont fait aucune étude systématique de la sensibilité de la méthode, considèrent au contraire que la transformation est athermique.

En conclusion, le diagramme d'équilibre que nous proposons, présente deux paliers péricectoïdes. La position des points péricectoïdes G (# 38 at. % Cd) et L' (# 66 at. % Cd) est très proche des limites respectives C et E des paliers BC et EK. Les ordres CdMg_3 et Cd_3Mg ne s'individualisent pas sur les courbes conjuguées alors que l'ordre CdMg se traduit par des maxima non confondus délimitant un domaine biphasé.

FIGURE 23



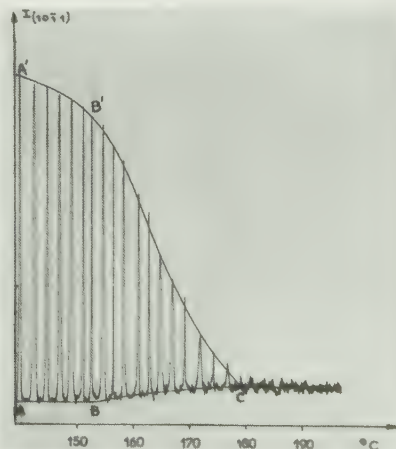
Courbe d'analyse thermique différentielle de l'alliage stoechiométrique CdMg_3 . Vitesse de chauffage et de refroidissement : $4^{\circ}\text{C}/\text{mn.}$

III.3 - INFLUENCE DE CONTRAINTES APPLIQUEES SUR LES TRANSFORMATIONS DES ALLIAGES DU TYPE CdMg_3

Prenons comme exemple l'alliage à 25,20 at. % Cd et étudions l'influence sur ses transformations de tensions introduites lors de la fabrication de la poudre de l'alliage et de sa compression de mise en forme. Lorsqu'il est recuit 24 heures à 220°C, l'alliage subit, aussi bien au chauffage qu'au refroidissement, les transformations $I \rightleftharpoons I + \alpha$ à 150°C et $I + \alpha \rightleftharpoons \alpha$ à 178°C (figures 24 et 19 - courbe 2).

Par contre, s'il est préalablement recuit quelques heures à 330°C, les températures de transformation réversible sont respectivement de 143°C au lieu de 150°C et 160°C au lieu de 178°C (figures 16 et 19 - courbe 1). D'autres échantillons de même composition se transforment également à 143°C et 160°C dès l'instant qu'ils sont préalablement recuits à une température supérieure à 300°C. Nous avons observé des phénomènes analogues dans des alliages de composition différente : si l'alliage n'est pas initialement recuit à une température suffisante,

FIGURE 24



Variations de l'intensité de la raie de surstructure (1011) et de celle du fond continu en fonction de la température pour l'alliage à 25,20 at. % Cd recuit préalablement à 220°C. Vitesse de chauffage : 1°C/7 mm. Les points B et C limitent, en température, le domaine biphasé ($\alpha + I$).

on constate, d'une part une élévation de ses deux températures de transformation réversible, d'autre part, une extension du domaine biphasé. Entre deux alliages de même composition et parfaitement ordonnés ayant subi un maintien isotherme à 220°C pour l'un, à 330°C pour l'autre, nous enregistrons, à la température ordinaire, sur les diagrammes de diffraction des rayons X, un affinement de toutes les raies fondamentales. On pourrait, de prime abord, attribuer cet élargissement des raies soit à un effet de taille des grains soit à l'existence de tensions internes hétérogènes.

On sait que dans le premier cas la largeur de la raie suivrait la loi de Scherrer $\Delta(2\theta) = \frac{\lambda}{L \cos \theta}$ et dans le second la loi :

$$\Delta(2\theta) = 2 \operatorname{tg} \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}$$

Après la correction par trop imprécise de la largeur instrumentale, nous ne sommes pas parvenu à établir, de façon certaine, que les largeurs de raies que nous avons mesurées obéissent à l'une ou à l'autre de ces lois qui d'ailleurs ne sont très différentes qu'aux petits angles de diffraction.

Un fait expérimental important peut s'expliquer par la présence de tensions internes hétérogènes : au cours du recuit à 330°C, les raies de l'alliage s'affinent, en conservant exactement leur intensité intégrale, même dans le cas des raies les plus intenses de faibles indices. Or, si l'affinement d'une raie provient d'un grossissement de cristallites, il est accompagné d'une diminution d'intensité due à l'accroissement de l'absorption apparente par effet d'extinction primaire et secondaire. Cet effet est d'ailleurs d'autant plus net que les raies sont plus intenses. L'absence de tout phénomène de ce genre démontre, à notre avis, que l'affinement observé n'est pas provoqué par un grossissement du grain.

Le fait remarquable est que les deux états que nous observons, pour un même alliage préalablement recuit à deux températures différentes, se comportent comme des états d'équilibre, car les transformations sont parfaitement réversibles : tout changement de température dans le domaine biphasé provoque une modification du rapport volumique des deux phases et ce rapport est toujours le même à une température donnée.

Nous pensons donc que les alliages sont sous l'influence de tensions internes qui, en stabilisant la phase ordonnée, induisent, au refroidissement, la mise en ordre à une température supérieure à la température normale de transition. Ces tensions sont hétérogènes et, de ce fait augmentent l'étendue du domaine biphasé. Notons que cette influence des tensions aurait déjà été mise en évidence par Basinski et Christian (42) dans les alliages indium-thallium.

La présence, dans nos alliages, de nombreuses macles d'origine mécanique (*micrographie 25*) nous a conduit à rechercher si elles sont liées aux phénomènes observés. Nous avons tenté d'éviter la déformation par maclage en ajoutant dans les alliages binaires du type CdMg_3 , quelques at. % d'un troisième élément permettant de conserver la structure ordonnée monophasée DO_{19} . Nous y sommes parvenu avec l'alliage ternaire $\text{Cd}_{0,25}\text{Mg}_{0,735}\text{Al}_{0,015}$ (*micrographie 26*). La température de la transformation $\text{I} + \alpha \rightleftharpoons \alpha$ de cet alliage est de 170°C , quel que soit le traitement thermique initial effectué. Par contre, l'alliage ternaire $\text{In}_{0,02}\text{Cd}_{0,23}\text{Mg}_{0,75}$ qui présente, comme le binaire CdMg_3 , de nombreuses macles mécaniques (*micrographie 27*) a une température de transformation $\text{I} + \alpha \rightleftharpoons \alpha$ de 179°C , lorsqu'il est recuit préalablement à 200°C et de 172°C seulement s'il est recuit à 300°C . Nous pensons que dans les alliages binaire CdMg_3 et ternaire $\text{In}_{0,02}\text{Cd}_{0,23}\text{Mg}_{0,75}$, la mise en ordre est induite, à une température supérieure à la température normale de transition, par des contraintes hétérogènes qui peuvent être en partie emmagasinées dans les macles mécaniques. Le fait d'obtenir, pour plusieurs alliages de composition identique, les mêmes états d'équilibre après un recuit à une température supérieure à 300°C , nous laisse penser que ces tensions se sont relâchées à cette température.

Des mesures de microdureté Vickers (tableau V) confirment que subsistent, dans l'alliage recuit à 220°C , des tensions qui ne peuvent être éliminées qu'à une température supérieure.

En conclusion, au cours de l'étude du diagramme d'équilibre, il est nécessaire que les alliages subissent un recuit préalable à une température supérieure à 300°C , afin d'éviter que la transformation ne soit pas influencée par

FIGURE 25



FIGURE 26

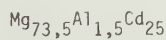


MICROGRAPHIE 25



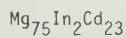
Nous remarquons de nombreuses macles mécaniques.

MICROGRAPHIE 26



Nous remarquons sur cette micrographie que les macles mécaniques sont pratiquement absentes.

MICROGRAPHIE 27



Comme pour l'alliage binaire CdMg_3 , il existe de nombreuses macles mécaniques.

FIGURE 27

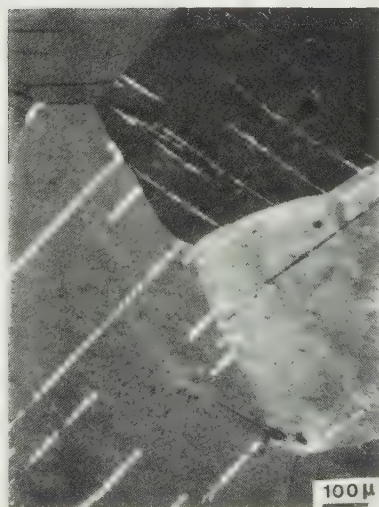


TABLEAU V

	Dureté Vickers
Alliage écroui	85 ± 6
Alliage recuit à 220°C	72 ± 6
Alliage recuit à 330°C	65 ± 6

(La dispersion des mesures de microdureté a été obtenue en effectuant cinquante essais)

l'existence de tensions internes hétérogènes. Notre mode opératoire courant (chapitre I) qui consiste à effectuer un recuit à une température inférieure d'environ 150°C à la température de fusion de l'alliage, satisfait parfaitement à cette exigence. Ces tensions pourraient expliquer les valeurs trop élevées des températures de transition $I + \alpha \rightleftharpoons \alpha$ de l'alliage CdMg_3 obtenues par certains auteurs (43).

III.4 - ETUDE DES TRANSFORMATIONS DE L'ALLIAGE CdMg

Nous remarquons, sur le diagramme de transformation de la figure 20, qu'à la composition équiatomique CdMg, les courbes conjuguées passent par des maxima non confondus. L'existence d'un domaine biphasé à cette composition pose donc un problème particulier qui a nécessité une étude très soignée du mécanisme de la transformation.

III.4.1 - Etude expérimentale de la transformation de l'alliage CdMg

Nous avons déterminé avec précision la position du domaine biphasé en température croissante et décroissante, suivi qualitativement l'évolution du rapport volumique des phases lorsque la température est modifiée et enfin, observé l'évolution du profil des raies de diffraction des deux phases dans les domaines

monophasés II et α et dans le domaine biphasé (II + α).

Les faits expérimentaux sont les suivants :

a - Les températures qui définissent les limites du domaine biphasé sont plus élevées d'environ 5°C au chauffage qu'au refroidissement (*figure 28*).

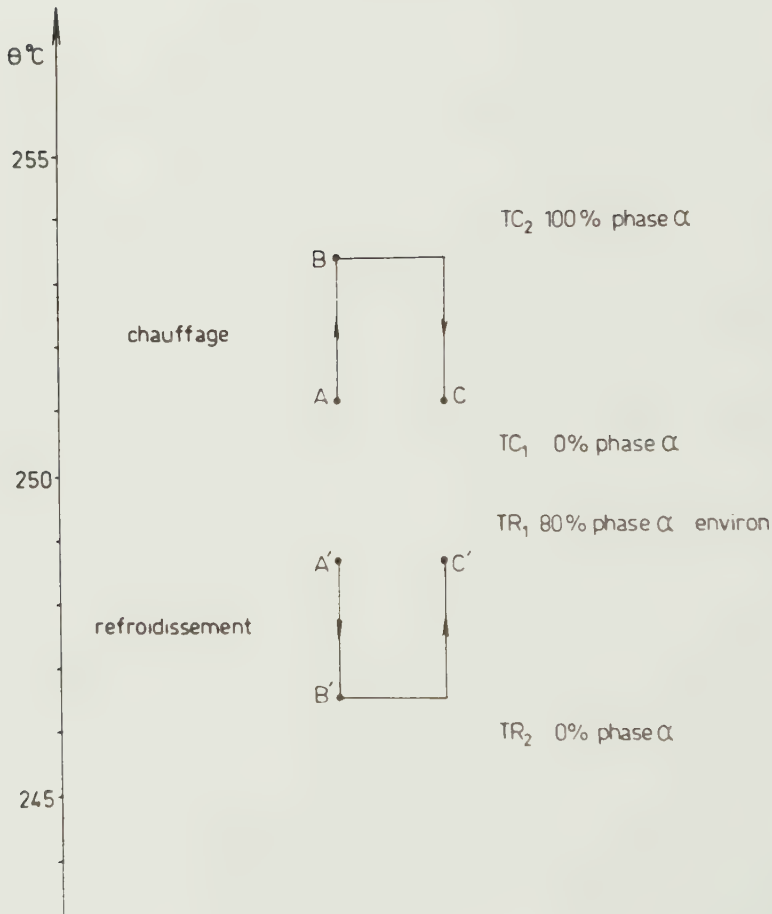
b - A l'intérieur du domaine biphasé, des modifications de température provoquent des variations des rapports volumiques des phases qui ne sont pas réversibles. Une élévation de température dans le domaine obtenu au chauffage produit une augmentation de la quantité de phase désordonnée (passage de l'état A à l'état B) (*figure 28*).

Si la température est ramenée à sa valeur initiale, le système n'évolue pas : les états B et C sont identiques. L'augmentation de la proportion de phase ordonnée ne peut être obtenue qu'à la condition d'abaisser la température à une valeur inférieure à TR_1 (*figure 28*). Il en est de même dans le domaine obtenu au refroidissement.

En température décroissante, le système évolue d'un état comme A' (*figure 28*) vers un état comme B', tant que la température reste inférieure à TC_1 , toute augmentation de température à partir de l'état B' ne modifie pas le rapport volumique des phases : les états B' et C' sont identiques.

c - Les profils des raies $(002)_{II}$ et $(0002)_{\alpha}$ des phases ordonnée et désordonnée se modifient. Ces raies qui correspondent aux mêmes plans cristallins, sont très voisines dans la zone de mélange (différence angulaire de 0,28 degré pour $\lambda K_{\alpha} Co$) mais parfaitement séparables en utilisant des ouvertures de fentes très réduites. Les valeurs des largeurs intégrales $\Delta(2\theta)$ de ces raies traduisent cette évolution (Tableau VI).

FIGURE 28



Domaines biphasés observés dans l'alliage équiatomique CdMg au chauffage et au refroidissement. A la température TR_1 , on observe toujours au moins 20 % de phase ordonnée. Cela est dû au fait que la transformation se fait par germination et croissance.

TABLEAU VI

245°C : phase II ordonnée seule	$\Delta(2\theta)_{II} = 190.10^{-3}$ degrés
Mélange de phases ordonnée (65 %) et désordonnée (35 %)	$\Delta(2\theta)_{II} = 180.10^{-3}$ degrés $\Delta(2\theta)_{\alpha} = 212.10^{-3}$ degrés
255°C : phase α désordonnée seule	$\Delta(2\theta)_{\alpha} = 175.10^{-3}$ degrés

Ces valeurs de $\Delta(2\theta)$ contiennent la largeur instrumentale qui est pratiquement la même pour des raies aussi voisines.

d - Le processus et les températures de transformation de l'alliage sont pas modifiés par la température de recuit à laquelle il est initialement soumis. On en déduit que les contraintes mécaniques introduites lors de la préparation des échantillons se relâchent avant que l'alliage n'atteigne la température de transition à 253°C. Ce fait s'explique facilement ; l'alliage CdMg est en effet encore plus fusible que CdMg₃ dans lequel les contraintes sont en grande partie éliminées dès 250°C.

III.4.2 - Discussion sur le processus de transformation de l'alliage CdMg

Une interprétation de l'existence de domaines biphasés au voisinage des maxima des lignes conjuguées, observés sur les alliages AuCu et AuCu₃ (2) (34) (35), a été proposée par Hertz (3) (44) dans le cadre d'une théorie de fluctuations de phases de type Brody-Bartenev. Une théorie de ce genre ne permet pas d'expliquer tous les faits expérimentaux observés sur l'alliage CdMg. Citons, par exemple, le déplacement des températures limites de chaque domaine biphasé obtenues au chauffage et au refroidissement, l'irréversibilité de la transformation dans ces domaines et l'affinement des raies de la phase ordonnée lorsque l'alliage est biphasé. Dans

le cas de l'alliage CdMg, il ne nous paraît donc pas possible de retenir une interprétation basée uniquement sur un phénomène de fluctuations de phases.

Remarquons que la mise en ordre s'effectue :

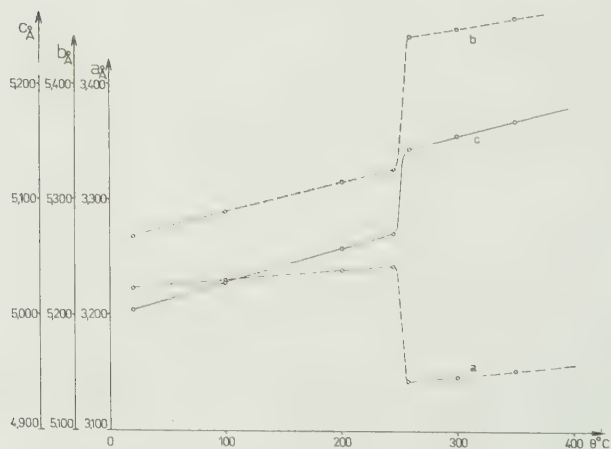
a - Avec un abaissement de la symétrie du réseau cristallin accompagné d'une modification assez importante des paramètres ; (tableau VII et figure 29).

b - Avec une légère diminution de volume (0,50 % environ).

TABLEAU VII

Phase désordonnée à 258°C	Phase ordonnée à 245°C
$a = 3,142 \text{ \AA}$	$a = 3,242 \text{ \AA}$
$b = a\sqrt{3} = 5,442 \text{ \AA}$	$b = 5,325 \text{ \AA}$
$c = 5,144 \text{ \AA}$	$c = 5,070 \text{ \AA}$
$b/a = 1,732$	$b/a = 1,642$
$c/a = 1,637$	$c/a = 1,563$

FIGURE 29



Variations, en fonction de la température, des paramètres cristallins a , b , c de l'alliage CdMg, en phase α , $b = a\sqrt{3}$.

La transformation crée donc des contraintes qui sont mieux accommodées par la phase hexagonale désordonnée que par la phase ordonnée orthorhombique. Cela est vrai surtout dans le plan de base.

Rappelons que nous avons étudié dans le cas de l'alliage CdMg_3 (paragraphe II), l'influence des contraintes qui provoquent une élévation des températures d'équilibre et étendent le domaine biphasé, ce qui signifie qu'elles ont donc tendance à stabiliser la phase ordonnée. Bien que les contraintes d'origine mécanique que nous avons introduites dans l'alliage CdMg_3 puissent être réparties de façon très différentes de celles que la transformation crée dans l'alliage CdMg , nous pensons que leur présence permet d'expliquer, dans le cas de ce dernier alliage, l'existence d'un domaine biphasé au chauffage. Il serait dû aux composantes de pression du champ de contraintes qui apparaît au moment de la mise en ordre de l'alliage. L'analyse de l'évolution des profils de raies montre que les contraintes se relâchent lorsque la phase désordonnée apparaît et qu'elles ont pratiquement totalement disparu en phase unique α . Peut-on expliquer l'existence d'un domaine biphasé au refroidissement ? Comme dans toutes les transformations se faisant par germination et croissance, les germes ne dépassent leur taille critique que si on s'écarte suffisamment de la température de transformation de l'alliage. Lorsque la phase ordonnée se développe, des contraintes apparaissent et augmentent la force motrice de la transformation ; celle-ci se trouve autocatalysée et devrait se faire totalement. Cependant, on constate qu'il n'en est rien, la transformation est incomplète tant que la température est supérieure à 246°C .

Le processus de transformation ordre-désordre est contrôlé par un mécanisme de diffusion à courte distance donc en fait, par un déplacement d'interfaces. Les contraintes liées à l'apparition de la phase ordonnée qui sont, comme nous l'avons vu, partiellement accommodées par la matrice désordonnée relativement plastique, créent des défauts susceptibles de bloquer ces interfaces. Il y aurait ainsi un terme énergétique croissant avec le volume transformé, qui réduirait la force motrice ; lorsqu'il devient égal en valeur absolue à la somme de la partie d'origine chimique et de la partie d'origine mécanique de cette force motrice, la transformation est bloquée. Une élévation de température ne peut détruire la phase ordonnée

formée tant que la température est inférieure à celle de la transformation de cette phase dans les conditions de contraintes où elle se trouve placée.

Pour cette raison, la mise en désordre n'est possible que lorsque la température atteint une valeur voisine de TR_1 . Par contre, un abaissement de la température accroît la partie chimique de la force motrice et la mise en ordre peut se poursuivre tant que le terme énergétique lié au déplacement de l'interface n'équilibre pas la variation d'enthalpie libre d'origine chimique et mécanique.

Nous considérons donc que les domaines biphasés obtenus au chauffage et au refroidissement ne sont pas de véritables états d'équilibre : la température de transformation de l'alliage, dans l'hypothèse où elle se ferait sans apparition de contrainte, se trouverait ainsi entre les températures TR_1 et TC_1 (figure 28). Nous pensons que les domaines biphasés obtenus au chauffage et au refroidissement ne s'expliquent pas de façon rigoureusement identique. Cela est dû au fait, qu'au chauffage la matrice ordonnée est sous contraintes alors qu'au refroidissement la matrice désordonnée ne l'est pas. Au chauffage, le domaine biphasé serait dû à l'existence des composantes de pression du champ de contrainte accompagné d'un blocage des interfaces ; au refroidissement, il serait dû uniquement au blocage des interfaces entre la matrice α et la phase ordonnée.

Ces phénomènes ne sont pas observés sur l'alliage $CdMg_3$ bien que la différence de volume par atome entre les mailles des phases ordonnée et désordonnée soit du même ordre de grandeur que dans l'alliage $CdMg$. Ceci est probablement dû au fait que la mise en ordre s'effectue sans changement de symétrie du contour de la maille, que les deux phases sont cohérentes et que les contraintes susceptibles d'apparaître au moment de la transformation, sont normales au plan de base et peuvent être accomodées par la phase ordonnée pour laquelle le glissement prismatique semble plus facile que pour la phase désordonnée (45) (46).

CHAPITRE IV

ETUDE QUANTITATIVE DES PARAMETRES D'ORDRE D'EQUILIBRE A GRANDE ET A COURTE DISTANCE DANS LES ALLIAGES STO- CHIOMETRIQUES CdMg_3 ET CdMg

IV.1 - ETUDE EXPERIMENTALE DES INTENSITES DIFFRACTEES

IV.1.1 - Mesures des intensités diffractées par un échantillon polycristallin présentant une texture d'orientation très marquée.

L'expression (II.3) de l'intensité diffractée par un échantillon de poudre cristalline est établie, dans le cadre de la théorie cinématique en supposant, d'une part, que la répartition des orientations des cristaux est parfaitement isotrope (conditions de Debye-Scherrer) et, d'autre part que ces cristaux sont suffisamment petits pour que l'énergie diffractée soit complètement négligeable devant l'énergie incidente. Lorsque ces hypothèses ne sont pas rigoureusement vérifiées, il existe des interactions entre les faisceaux incidents et diffractés qui conduisent à un phénomène d'extinction. Un échantillon idéal serait composé de cristallites infiniment petits dont les orientations seraient réparties au hasard. Sa préparation serait très délicate. Elle revêt cependant une importance capitale pour les mesures précises d'intensités des rayons X diffractés.

Pour réduire le plus possible les effets d'extinction primaire et secondaire, la surface exposée aux rayons X est constituée sélectivement par les particules les plus fines (moins de 50 microns). Certaines mesures d'intensité

sont effectuées sur un échantillon fortement écroui, ce qui atténue ces effets dynamiques.

Malheureusement, la mise en poudre des alliages et la préparation des plaquettes de poudre agglomérée par compression introduisent, dans nos alliages, d'importantes textures d'orientation non reproductibles. Les plans de base (0001) s'orientent préférentiellement parallèlement à la surface de l'échantillon. Grâce au montage en réflexion que nous utilisons, nous pouvons nous affranchir des difficultés liées à ces phénomènes d'orientations préférentielles apparues au cours de la préparation des échantillons de poudre en utilisant, tant pour la détermination du facteur de température et d'effet de taille M que pour la mesure du degré d'ordre absolu S , des réflexions d'ordres multiples d'une même famille de plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon. Nous devons cependant nous assurer que la surface irradiée par les rayons X aux grands angles, dans le cas de la réflexion d'ordre supérieur, est représentative de l'état d'orientation de l'échantillon ; il suffit pour cela de déterminer l'ouverture minimale des fentes placées sur le trajet du faisceau de rayons X incidents, en dessous de laquelle le rapport d'intensité de deux réflexions d'ordre multiple n 'est plus constant.

IV.1.2 - Détermination, en fonction de la température, de la moyenne quadratique de déplacement par agitation thermique et effet de taille des atomes :

$$\langle \vec{u}_n^2 \rangle = \langle \vec{u}_t^2 \rangle + \langle \vec{u}_{s\ n}^2 \rangle.$$

Nous ne disposons d'aucune donnée pour calculer ce facteur car $\langle \vec{u}_t^2 \rangle$ est lié à la température caractéristique de l'alliage et $\langle \vec{u}_{s\ n}^2 \rangle$ à la différence de taille des atomes dans la solution solide. Nous l'évaluons, à différentes températures, à partir du rapport d'intensité de deux réflexions fondamentales d'ordres multiples :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{(LP)_1 n_1 F_1^2}{(LP)_2 n_2 F_2^2} \exp\left(-\frac{16\pi^2}{\lambda^2} (\sin^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_2) \langle \vec{u}_t^2 + \vec{u}_{s\ n}^2 \rangle\right)$$

Nous effectuons tout d'abord, à 20°C, une mesure de $\langle \bar{u}^2 \rangle_n$ sur l'échantillon écroui, puis à la même température, sur l'échantillon recristallisé par maintien de quelques heures à 300°C environ. Aux températures t nous avons, en première approximation :

$$\langle \bar{u}^2 \rangle_n = \langle \bar{u}^2_{20^\circ\text{C}} \rangle_n (\text{écroui}) + [\langle \bar{\Delta u}^2 \rangle_n]_{20^\circ\text{C}}^t$$

$[\langle \bar{\Delta u}^2 \rangle_n]_{20^\circ\text{C}}^t$ est mesuré à partir des rapports d'intensité obtenus sur l'échantillon recristallisé, à 20°C et à la température t .

Les valeurs de $\langle \bar{u}^2 \rangle_c$ obtenues dans une direction parallèle à l'axe c de la maille des alliages CdMg_3 et CdMg sont consignées dans les tableaux VIII et IX.

Tableau VIII

$t^\circ\text{C}$	Alliage CdMg_3	$[\langle \bar{\Delta u}^2 \rangle_c]_{20^\circ\text{C}}^t$	$\langle \bar{u}^2 \rangle_c$
20	écroui	0	0,027
20	recristallisé	0	0,025
- 195	"	- 0,014	0,013
134	"	0,007	0,034
164	"	0,009	0,036
206	"	0,012	0,039
300	"	0,019	0,046
420	"	0,026	0,053

Les réflexions utilisées sont pour CdMg_3 : (0002) et (0004), pour CdMg : (002) et (004).

Nous n'avons pas pu mesurer avec une précision suffisante $\langle \bar{u}^2 \rangle_a$ à l'aide des réflexions (20 $\bar{2}$ 0) et (40 $\bar{4}$ 0) pour CdMg_3 ou (200) et (400) pour CdMg ordonné, car l'intensité de la raie (40 $\bar{4}$ 0) ou (400) est toujours extrêmement faible.

De la même façon, nous n'avons pas pu atteindre $\langle \bar{u}^2 \rangle_b$ dans l'alliage ordonné CdMg car l'intensité des réflexions (020) et (040) dépend à la fois du degré d'ordre à grande distance S et des paramètres de position y_α et y_β . En outre, l'intensité de la réflexion (040) est extrêmement faible. Mais nous avons pensé que nous ne ferions pas une approximation trop grossière en supposant que les atomes vibrent de façon sensiblement isotrope, c'est-à-dire que :

$$\langle \bar{u}^2 \rangle_c \approx \langle \bar{u}^2 \rangle_a \approx \langle \bar{u}^2 \rangle_b.$$

En effet, cette hypothèse est justifiée par le fait que les alliages CdMg₃ et CdMg désordonnés ont pratiquement une structure hexagonale compacte vraie : le rapport $\frac{c}{a}$ de l'alliage CdMg₃ varie de 1,615 à - 195°C à 1,639 à 400°C, celui de l'alliage CdMg désordonné de 1,636 à 260°C à 1,640 à 400°C. De plus nous verrons ultérieurement que les mesures d'intensités diffusées à - 195°C, 20°C et 164°C pour CdMg₃, - 195°C, 20°C et 256°C pour CdMg confirment cette hypothèse.

Tableau IX

t°C	Alliage CdMg	$[\langle \Delta \bar{u}^2 \rangle_c]^t_{20^\circ\text{C}}$	$\langle \bar{u}^2 \rangle_c$
20	écroui	0	0,027
20	recristallisé	0	0,022
- 195	"	- 0,015	0,012
245	"	0,021	0,048
258	"	0,023	0,050
300	"	0,029	0,056
350	"	0,031	0,058
400	"	0,034	0,061

Les tableaux VIII et IX montrent qu'à 20°C, les alliages recristallisés sont soumis à des effets d'extinction primaire et secondaire qui demeurent assez faibles pour l'alliage CdMg₃ mais ne sont pas négligeables pour l'alliage CdMg. Nous verrons comment nous avons pu néanmoins atteindre la valeur absolue du paramètre d'ordre à grande distance de cet alliage.

IV.1.3 - Variations avec la température du paramètre d'ordre d'équilibre S de la phase I dans l'alliage stoechiométrique CdMg₃ (38)

Une plaquette de poudre fine comprimée, préalablement portée quelques heures à 320°C, subit un recuit de mise en ordre d'autant plus long que la température est plus basse, soit de 12 heures à 130°C et 10 jours à 40°C. Les paramètres cristallins sont mesurés à 20°C à l'aide de la chambre photographique Guinier-Seeman-Bohlin fonctionnant en transmission. Nous obtenons : $a = 6,313_4 \text{ \AA}$, $c = 5,087_6 \text{ \AA}$, $\frac{c}{a} = 0,806$. Leurs variations, en fonction de la température, sont représentées *figure 18*.

La mesure du paramètre d'ordre à grande distance S est effectuée, à la température d'équilibre, grâce au dispositif de diffraction des rayons X aux températures élevées. Dans ces conditions, le rapport de l'intensité d'une raie de surstructure à celle d'une raie fondamentale est donné par la relation (II.4). Dans cette expression, $M = \frac{8\pi^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta \langle \bar{u}^2 \rangle_c$ avec $\langle \bar{u}^2 \rangle_c = 0,027$ à 20°C. Pour nous affranchir des effets d'orientation préférentielle, nous avons effectué les mesures du paramètre d'ordre à 20°C à l'aide des réflexions du premier et du second ordre d'une même famille de plans réticulaires en utilisant soit le couple $(10\bar{1}1)_{ss}$, $(20\bar{2}2)_f$, soit le couple $(11\bar{2}0)_{ss}$, $(22\bar{4}0)_f$. Nous avons trouvé, à partir de ces deux couples de raies, un paramètre d'ordre S de la phase ordonnée I hexagonale de 0,95 à 20°C. Comme, cette valeur est obtenue à la fois à partir des rapports d'intensité $I_{(10\bar{1}1)} / I_{(20\bar{2}2)} = 5, 6$ et $I_{(11\bar{2}0)} / I_{(22\bar{4}0)} = 2,05$, nous confirmons que les effets d'extinctions primaire et secondaire sont réduits et que les déplacements des atomes par agitation thermique et effet de taille semblent être isotropes.

Pour les mesures effectuées à haute température, nous utilisons le couple de réflexions $(11\bar{2}2)_{ss}$, $(20\bar{2}2)_f$ dont les positions angulaires s'écartent de moins de 2 degrés, ce qui autorise à négliger l'influence des variations de $\langle \bar{u}^2 \rangle_c$ avec la température. Nous normalisons le rapport des intensités de ces deux raies à $S = 0,95$ pour 20°C, ce qui affranchit nos mesures des effets d'orientation préférentielle. Le tableau X et la *figure 30* montrent que le paramètre d'ordre à

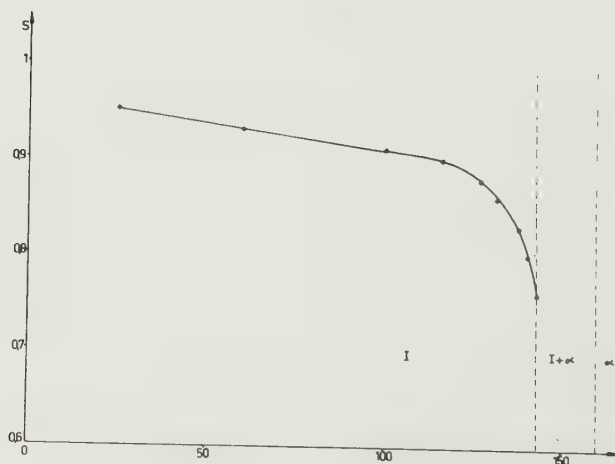
grande distance varie entre la valeur 0,95 atteinte à 20°C, et la valeur 0,76 atteinte à 143°C, température limite d'existence de la phase ordonnée à 25 at. Cd %.

Remarquons que, pour tourner les difficultés d'interprétation des mesures d'intensité dues aux textures d'orientation, plusieurs auteurs n'ont pas hésité (47) (48) à normaliser leurs mesures à 20°C en posant arbitrairement $S = 1$ à cette température.

Tableau X

t°C	20	60	100	116	127	131,5	134,5	140	143
S	0,95	0,93	0,91	0,90	0,88	0,86	0,83	0,80	0,76

FIGURE 30



Variations, avec la température, du paramètre d'ordre d'équilibre de l'alliage stoechiométrique CdMg_3 .

La valeur limite du degré d'ordre à partir de laquelle le mécanisme biphasé de mise en désordre apparaît, est du même ordre de grandeur que celles qui ont été trouvées par Gantois pour la phase I des alliages or-cuivre-nickel (2). La valeur de 0,95 que nous obtenons à 20°C ne peut être entachée que d'une erreur par défaut due aux phénomènes d'extinction primaire et secondaire. D'autre part, nous avons effectué des mesures du degré d'ordre à la température de - 195°C grâce à la chambre de diffraction à basse température. Nous n'avons noté aucune variation du degré d'ordre. Cela est certainement dû à une cinétique de mise en ordre extrêmement lente à cette température. Notons que l'étude quantitative des profils des intensités des rayons X diffusés à - 195°C et à 20°C montrent effectivement que le degré d'ordre n'atteint pas la valeur maximale $S = 1$. L'intensité totale diffusée aux petits angles est trop grande pour s'expliquer seulement par la diffusion Compton et les diffusions d'origine thermique et statique. Cela s'explique par la présence d'une intensité de désordre de substitution.

IV.1.4 - Détermination, aux températures comprises entre 20 et 250°C, du degré d'ordre absolu S et des deux paramètres y_α et y_β de position des sites atomiques α et β de la phase II dans l'alliage équiatomique CdMg (39).

Nous avons vu que la maille de l'alliage ordonné CdMg contient deux types de sites α et β dont les coordonnées réduites y_α et y_β sont respectivement différentes de $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{6}$, valeurs qu'elles prendraient si la maille était de contour hexagonal.

Les paramètres cristallins mesurés à 20°C sont :

$$\begin{array}{ll} a = 3,222_1 \overset{\circ}{\text{Å}} & \frac{b}{a} = 1,634 \\ b = 5,266_9 \overset{\circ}{\text{Å}} & \\ c = 5,003_3 \overset{\circ}{\text{Å}} & \frac{c}{a} = 1,552 \end{array}$$

Leurs variations, en fonction de la température, sont représentées figure 29.

L'intensité des réflexions (hol) est indépendante des paramètres y_α et y_β . Malheureusement, des rapports d'intensité tels que $I_{(100)_{ss}} / I_{(200)_f}$, insensibles aux effets d'orientation préférentielle inévitables dans nos alliages, sont altérés par des phénomènes d'extinction primaire et secondaire (tableau IX) et conduiraient, de ce fait, à des valeurs de S trop faibles, par exemple à $S = 0,94$ à 20°C . Nous avons donc préféré résoudre le problème général de la détermination simultanée des paramètres S, y_α et y_β à partir d'expressions indépendantes des effets d'orientation préférentielle, très peu soumises à l'influence de l'agitation thermique et peu sensibles aux phénomènes d'extinction. De telles expressions figurent au tableau XI.

Tableau XI

Valeurs des rapports à 20°C		Valeurs des rapports à 248°C	
Calculés pour	Mesurés	Calculés pour	Mesurés
$S \geq 0,99$		$0,78 \leq S \leq 0,80$	
$y_\alpha = 0,3215 \pm 0,0003$		$y_\alpha = 0,3215 \pm 0,0010$	
$y_\beta = 0,1835 \pm 0,0005$		$y_\beta = 0,1825 \pm 0,0015$	
$1,030 \leq A \leq 1,110$	1,072	$0,655 \leq A \leq 0,745$	0,700
$4,840 \leq B \leq 5,160$	5,036	$4,700 \leq B \leq 5,300$	5,010
$4,440 \leq C \leq 4,910$	4,700	$6,550 \leq C \leq 7,650$	7,160
$0,295 \leq D \leq 0,335$	0,320	$0,097 \leq D \leq 0,144$	0,128

avec :

$$A = \frac{\frac{I_{(010)}}{I_{(020)}} \times \frac{I_{(010)}}{I_{(030)}}}{\frac{I_{(110)}}{I_{(220)}}} ; \quad B = \frac{\frac{I_{(011)}}{I_{(022)}} \frac{I_{(020)}}{I_{(030)}}}{\frac{I_{(110)}}{I_{(220)}}} ; \quad C = \frac{\frac{I_{(011)}}{I_{(022)}}}{\left(\frac{I_{(010)}}{I_{(020)}}\right)^2}$$

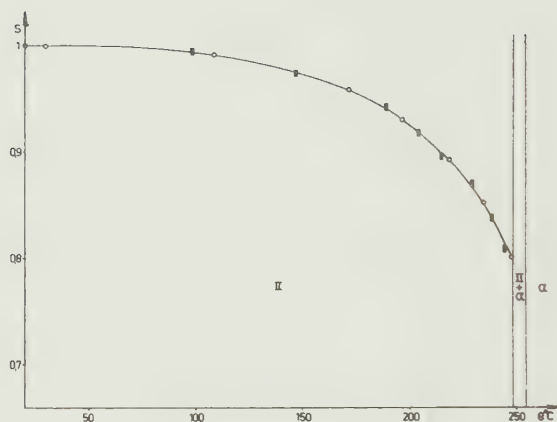
$$D = \frac{\frac{I_{(110)}}{I_{(220)}}}{\left(\frac{I_{(020)}}{I_{(030)}}\right)^2}$$

En prenant les valeurs $y_\alpha = 0,323 \pm 0,003$ et $y_\beta = 0,182 \pm 0,007$ à 20°C déduites, après changement d'origine, des valeurs données par Steeple (15), on montre que A varie pratiquement comme S^2 , C comme S^{-2} , D comme S^4 et que B est pratiquement indépendant de S.

Ces expressions sont intéressantes car si les vibrations des atomes par agitation thermique et leurs déplacements par effet de taille son isotropes, elles sont pratiquement indépendantes de la moyenne quadratique de déplacement $\langle u^2 \rangle_n$. En prenant pour y_α et y_β toutes les valeurs compatibles avec les rayons atomiques du magnésium et du cadmium (pas d'incrément, 10^{-4}) et pour S les valeurs comprises entre 0,94 et 1,00 (pas d'incrément, 10^{-2}), nous avons calculé, à l'aide d'un ordinateur, les expressions A, B, C et D et nous avons comparé les valeurs obtenues à celles que donne l'expérience. Nous avons trouvé, dans les limites d'incertitude précisées au tableau X, une solution tant à 20°C qu'à la température de transition de 248°C . A 20°C , le paramètre d'ordre à grande distance est donc pratiquement égal à l'unité. Nous remarquons que les coordonnées y_α et y_β ne subissent pas de modification significative lorsque le degré d'ordre atteint sa valeur limite 0,80. Cette valeur minimale est du même ordre de grandeur que celles qui ont été trouvées dans l'alliage CdMg_3 et les alliages or-cuivre-nickel (2).

Pour tracer la courbe complète des variations de S en fonction de la température, nous avons utilisé une méthode plus rapide en prenant les réflexions $(100)_{ss}$, $(002)_f$ et $(102)_{ss}$ après normalisation à $S = 1$ pour 20°C . On élimine ainsi les effets d'extinction et les effets d'orientation. Les variations du facteur de Debye et du facteur de taille avec la température sont déterminées à l'aide du rapport d'intensité $I_{(002)_f} / I_{(004)_f}$. Le degré d'ordre varie depuis la valeur 1,00 à 20°C jusqu'à la valeur 0,80 atteinte à 248°C , température à partir de laquelle la mise en désordre se poursuit en régime biphasé (figure 31), tableau 12.

FIGURE 31



Variations, avec la température, du paramètre d'ordre d'équilibre de l'alliage CdMg.

■ Valeurs obtenues à l'aide des réflexions (h0l) indépendantes de y_α et y_β . Le rectangle d'erreur rend compte de la dispersion des mesures.

○ Valeurs obtenues à l'aide des réflexions (112) et (211) dépendant de y_α et y_β .

Les valeurs du degré d'ordre obtenues par mesure du rapport d'intensité des réflexions (112) et (211) de positions angulaires très voisines, donc pratiquement indépendant du facteur de Debye, sont identiques à celles que l'on obtient à l'aide des rapports d'intensité de réflexions (h0l) indépendants de y_α et y_β et corrigés des effets d'extinction. Cela montre que les valeurs des paramètres de position y_α et y_β sont déterminées avec une bonne précision. De plus, l'accord entre les valeurs de ces paramètres, obtenues à l'aide de quatre expressions différentes, constitue une preuve indirecte de l'isotropie de vibration des

atomes par agitation thermique et par effet de taille. En effet, s'il y avait une forte anisotropie de vibration, ces expressions ne seraient plus indépendantes de la moyenne quadratique de déplacement des atomes $\langle u^2 \rangle_n$.

Tableau XII

t°C	20	100	110	148	173	190	197	205	216	218	230	239	245	247
S ₁	1,00	0,99 ₅	x	0,97	x	0,94	x	0,92	0,89 ₅	x	0,86 ₅	0,83 ₅	0,80 ₅	x
S ₀	1,00	x	0,99	x	0,96	x	0,93	x	x	0,89	x	x	x	0,80

IV.2 - ETUDE EXPERIMENTALE DES INTENSITES DES RAYONS X DIFFUSES

IV.2.1 - Méthodes d'étalonnage des intensités diffusées

Nous avons vu que l'intensité totale diffusée par la poudre est la somme de l'intensité de désordre I_D, de l'intensité due aux déplacements atomiques I_{TS} et de l'intensité Compton I_C.

$$I = I_D + I_{TS} + I_C$$

Si nous appelons $\underline{E}$ l'énergie mesurée par le compteur, corrigée du bruit de fond de l'électronique :

$$I \sim \frac{E(1 + \cos^2 2\theta_m)}{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}$$

En adoptant les simplifications énoncées au chapitre II,

$$I_{TS} = (C_A f_A + C_B f_B)^2 (1 - \exp - 2M)$$

avec

$$M = M_t + M_s = \frac{8\pi^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta \langle u^2 \rangle_c$$

Enfin, $I_C = C_A I_A + C_B I_B$ (chapitre II)

Connaissant les valeurs de $\langle u^2 \rangle_C$ aux différentes températures, nous avons utilisé deux méthodes d'étalonnage interne des intensités diffusées.

a) - Première méthode

Nous avons vérifié que l'état d'ordre à grande distance des alliages CdMg_3 et CdMg n'évolue pas entre la température ambiante et la température de -195°C . Par conséquent, la différence des intensités totales diffusées à ces deux températures est égale à la différence des intensités I_{TS} .

$$\begin{aligned} I(20^\circ\text{C}) - I(-195^\circ\text{C}) &= I_{TS}(20^\circ\text{C}) - I_{TS}(-195^\circ\text{C}) \\ &= (C_A f_A + C_B f_B)^2 (\exp - 2M(-195^\circ\text{C}) - \exp - 2M(20^\circ\text{C})) \end{aligned}$$

Nous voyons que ce résultat constitue une méthode d'étalonnage des intensités diffusées puisque les valeurs de I_{TS} sont connues à partir des mesures de $\langle u^2 \rangle_C$.

Pour les mesures de diffusion aux températures élevées, nous devons substituer la chambre haute température à la chambre basse température, ce qui entraîne de nouveaux réglages et nécessite de nouvelles mesures à 20°C . Nous avons pu ainsi relier entre elles les mesures faites à l'aide des deux montages.

b) - Deuxième méthode

A une température t à laquelle l'alliage est désordonné à grande distance, nous admettons qu'aux grands angles la diffusion due au désordre de substitution I_D n'est plus modulée de façon appréciable et peut être assimilée à la diffusion monotone de Laue. Nous pouvons écrire, dans ces conditions :

$$I_{(\text{grands angles})} = I_{TS} + I_C + C_A C_B (f_A - f_B)^2$$

Nous évaluons I_{TS} et I_C et obtenons un deuxième moyen d'étalonnage.

Ces deux méthodes donnent des résultats satisfaisants et très concordants : nous évaluons l'erreur commise à moins de 10 %. Cela constitue un résultat probablement meilleur que celui que l'on obtiendrait en utilisant un étalon externe amorphe. Dans ce dernier cas, en effet, les corrections d'absorption et l'incertitude sur les valeurs des facteurs de diffusion Compton des atomes légers limitent considérablement la précision de l'étalonnage. Les auteurs qui utilisent cette méthode estiment sa précision à 20 % environ.

c) - Remarques

La première méthode d'étalonnage ne nécessite pas la connaissance de l'intensité Compton. Cependant, elle entraîne des mesures beaucoup plus longues que la seconde. Remarquons néanmoins qu'à un angle compris entre 50° et 60° , l'intensité Compton représente tout au plus 7 % de l'intensité totale diffusée.

Lorsque les courbes d'intensité totale diffusée sont étalonnées en unités électrons, nous obtenons l'intensité caractéristique du désordre de substitution I_D en retranchant la somme des intensités $I_{TS} + I_C$.

Les rapports expérimentaux des intensités totales diffusées aux grands angles pour les températures de -195°C et 20°C d'une part, de 20°C et 164°C (alliage CdMg_3) ou 20°C et 258°C (alliage CdMg) d'autre part, sont voisins à mieux de 5 % près des rapports calculés grâce aux mesures de $\langle u^2 \rangle_c$. Cet excellent accord montre que l'intensité d'origine thermique et statique I_{TS} est déterminée avec une précision satisfaisante. Il constitue une nouvelle justification de l'hypothèse d'isotropie des vibrations atomiques par agitation thermique et effet de taille que nous avons formulée.

IV.2.2 - Exploitation des courbes d'intensité diffusée caractéristique du désordre de substitution (49)

IV.2.2.1 - Analyse de Fourier

a) Rappel

De l'équation (II.5) on tire :

$$K(k) = \frac{I_D(k)}{C_A C_B (f_A - f_B)^2 (1-S)^2} = \sum_{i=1}^{\infty} m_i \rho_i \left(\frac{\sin kr_i}{kr_i} - m_i \beta_i \left(\frac{\sin kr_i}{kr_i} - \cos kr_i \right) \right) \quad (IV.1)$$

Pour obtenir les coefficients ρ_i et β_i , il n'est pas possible d'utiliser une transformée directe de l'équation (IV.1) surtout, si les coefficients β_i ne sont pas nuls. Une difficulté supplémentaire provient du fait que la fonction $I_D(k)$ est limitée expérimentalement à $k_{\max.} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \max.$ Dans notre étude, $\theta_{\max.} = 50^\circ$. Il est alors indispensable d'utiliser un facteur de convergence du type $\exp - A^2 k^2$ (50) dont le rôle est de réduire les valeurs de $k.K(k)$ correspondant à $k_{\max.}$. Ce facteur élimine ainsi les erreurs qui sont dues à la limitation du spectre et sont susceptibles de fausser la valeur de la transformée. Il est cependant indispensable de choisir judicieusement la valeur de la constante A. Elle doit être telle que les maxima secondaires associés aux coefficients ρ_i disparaissent de la courbe transformée sans que pour autant les maxima principaux soient élargis, ce qui abaisserait de façon importante le pouvoir de résolution et empêcherait une détermination précise des coefficients ρ_i et β_i . Flinn (50) a montré que si $A k_{\max.} \geq 1,5$ (ce qui correspond ici à $A \geq 0,30$), on ne perd pas beaucoup en pouvoir de résolution et on peut atteindre, avec une bonne précision, les premiers coefficients d'ordre.

Nous avons vérifié ce résultat à l'aide de la transformée d'une courbe diffusée calculée avec les paramètres :

$$S = 0 \quad ; \quad \alpha_1 = -0,100 \quad ; \quad \alpha_2 = 0,200 \quad ; \quad \alpha_3 = 0,100 \quad ; \quad \alpha_4 = -0,010 \\ \beta_1 = -0,010 \quad ; \quad C_A = 0,25 \quad ; \quad C_B = 0,75$$

La figure 32 montre que si $A = 0,30$, les maxima secondaires sont presque entièrement éliminés alors que les maxima principaux ne sont pas considérablement élargis. Dans la suite de notre étude, nous avons toujours fixé la constante A à la valeur $0,30$.

A partir de l'équation (IV.1) nous obtenons, en posant $\gamma_i = \rho_i - \beta_i$

$$\begin{aligned} T(r) &= \int_0^{k_{\max.}} k \cdot K(k) \exp(-A^2 k^2) \cdot \sin kr \, dk \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \frac{m_i \gamma_i}{r_i} \int_0^{k_{\max.}} \exp(-A^2 k^2) \sin kr_i \sin kr \, dk \\ &\quad + \sum_{i=1}^{\infty} m_i \beta_i \int_0^{k_{\max.}} k \exp(-A^2 k^2) \cos kr_i \sin kr \, dk \end{aligned}$$

Si $A k_{\max} \geq 1,5$ ($A \geq 0,30$), les deux intégrales peuvent être respectivement assimilées aux expressions :

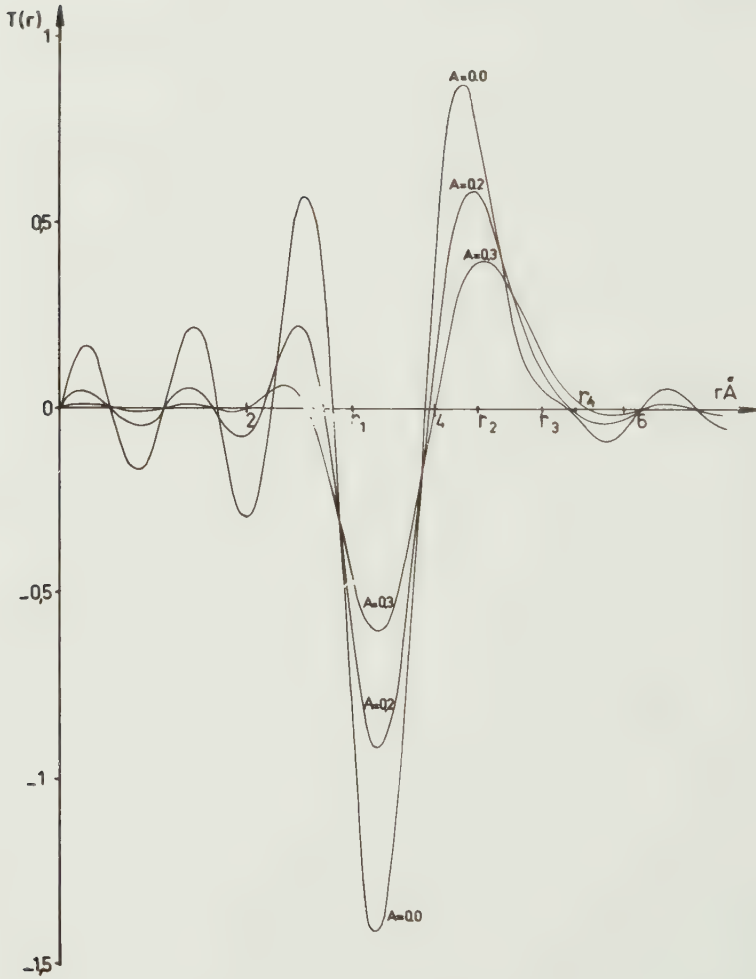
$$\frac{\sqrt{\pi}}{4A} \exp - \frac{v_i^2}{4A^2} \quad \text{et} \quad \frac{\sqrt{\pi}}{8A^3} v_i \exp - \frac{v_i^2}{4A^2}$$

avec $v_i = r - r_i$. Dans ces conditions :

$$T(r) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{m_i \gamma_i}{r_i} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4A} \exp - \frac{v_i^2}{4A^2} \right) + \sum_{i=1}^{\infty} m_i \beta_i \left(\frac{\sqrt{\pi}}{8A^3} v_i \exp - \frac{v_i^2}{4A^2} \right)$$

La transformée de Fourier $T(r)$ est évaluée à partir des données expérimentales $I_D(k)$. Dans chaque calcul effectué à l'ordinateur, nous remplaçons l'intégrale par une somme étendue à N_p termes représentant N_p points expérimentaux (N_p est de l'ordre de 100) espacés de $0,5^\circ$ sur la courbe d'intensité diffusée $I_D = f(\theta)$. Nous imposons un point expérimental sur la courbe transformée tous les $0,05 \text{ \AA}$, depuis 0 jusque $10 \text{ \AA}$.

FIGURE 32



Influence du facteur d'amortissement A sur la transformée de la courbe diffusée, calculée avec :

$$\alpha_1 = -0,100 ; \alpha_2 = 0,200 ; \alpha_3 = 0,100 ; \alpha_4 = -0,010 ; \beta_1 = -0,010 ; C_A = 0,25 ; \\ C_B = 0,75.$$

En prenant l'aire de la courbe transformée dans l'intervalle $r_i - \delta, r_i + \delta$ et en formant le premier moment de $T(r)$ autour de r_i , on obtient :

$$\int_{r_i - \delta}^{r_i + \delta} T(r) dr = \frac{m_i \gamma_i}{r_i} \int_{-\delta}^{+\delta} \frac{\sqrt{\pi}}{4A} \exp - \frac{\delta^2}{4A^2} d\delta = \frac{m_i \gamma_i}{r_i} \frac{\pi}{2} \psi \left(\frac{\delta}{2A} \right)$$

(IV.2)

$$\int_{r_i - \delta}^{r_i + \delta} T(r) (r - r_i) dr = \int_{-\delta}^{+\delta} m_i \beta_i \frac{\sqrt{\pi}}{8A^3} v_i^2 \exp - \frac{v_i^2}{4A^2} dv_i$$

Soit, en intégrant par parties :

$$m_i \beta_i = \frac{2}{\pi \psi \left(\frac{\delta}{2A} \right) - \sqrt{\pi} \left(\frac{\delta}{A} \exp - \frac{\delta^2}{4A^2} \right)} \int_{r_i - \delta}^{r_i + \delta} T(r) (r - r_i) dr \quad (IV.3)$$

$\psi \left(\frac{\delta}{2A} \right)$ représente la fonction d'erreur dont les valeurs numériques sont tabulées.

Nous voyons ainsi, d'après les relations (IV.2) et (IV.3), que les coefficients ρ_i et β_i sont déterminés à partir de l'aire de la transformée autour de r_i et à partir de l'aire du premier moment.

Appliquons cette méthode à la courbe diffusée calculée de façon à en déterminer les possibilités.

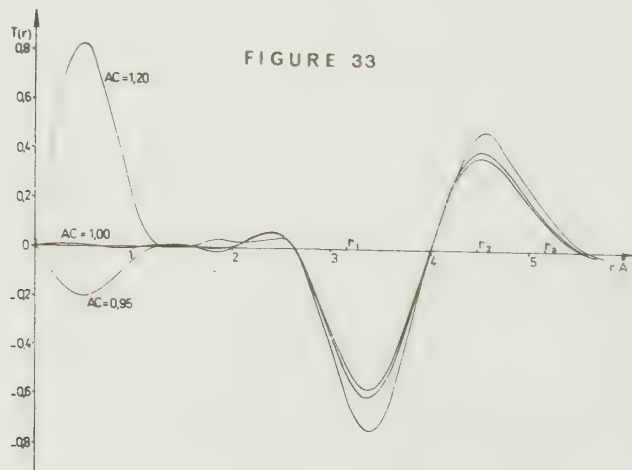
b) Possibilités intrinsèques de l'analyse de Fourier

La figure 33 ($AC = 1,00$) représente la transformée de la courbe calculée avec les paramètres indiqués au paragraphe a.

La figure 34 b représente le premier moment de la transformée autour de r_1 ; en appliquant les résultats rappelés ci-dessus, nous avons obtenu les valeurs suivantes des paramètres α_1 et β_1 (Tableau XIII).

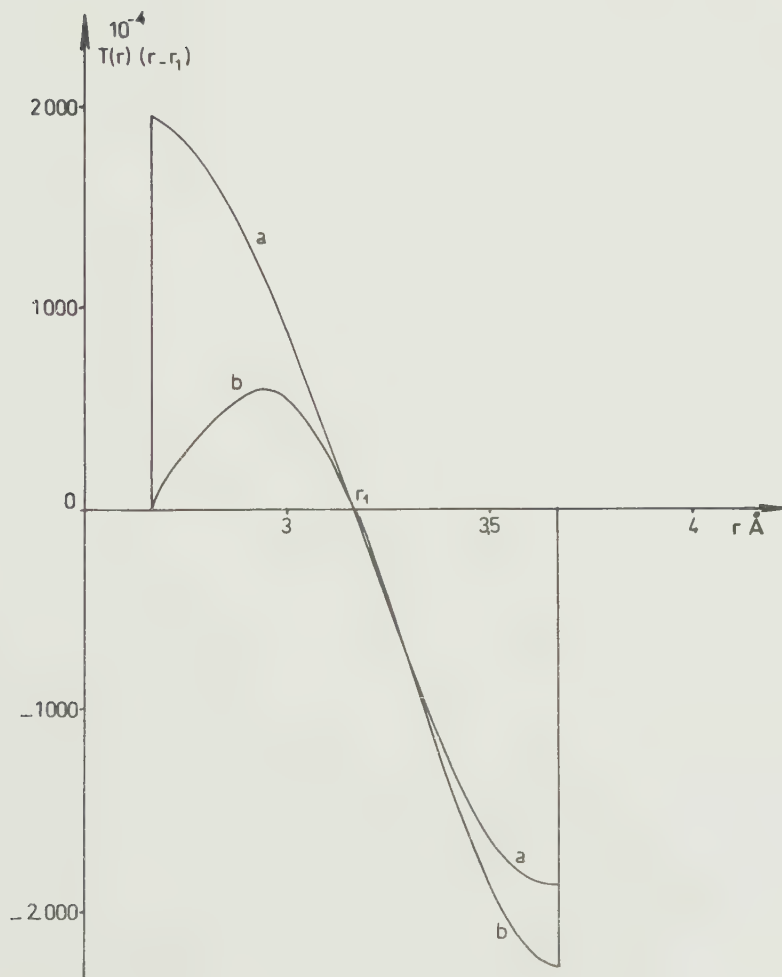
Tableau XIII

$\delta \text{ \AA}$	γ_1	β_1	α_1	α_2
0,03	- 0,087	x	- 0,096	x
0,10	- 0,088	x	- 0,097	x
0,20	- 0,089	- 0,0094	- 0,098	0,196
0,30	- 0,088	- 0,0095	- 0,097	0,198
0,40	- 0,089	- 0,0094	- 0,098	x
0,50	- 0,088	- 0,0095	- 0,097	x



Influence d'une erreur relative constante AC sur la transformée ($A = 0,30$) de la courbe calculée.

FIGURE 34



Premier moment autour de r_1 de la transformée des courbes diffusées expérimentale (a) (CdMg_3 , 164°C) et calculée (b).

Il ne nous est pas possible de déterminer les valeurs des paramètres d'ordre α_3 et α_4 car les distances r_2 , r_3 et r_4 sont trop proches pour permettre une résolution suffisante des maxima associés à ces deux coefficients (*figure 33*). Nous déterminons cependant à mieux de 3 % près les coefficients d'ordre α_1 et α_2 et à mieux de 6 % le coefficient de taille β_1 . Un intervalle d'intégration très étroit ($\delta = 0,03 \text{ \AA}$) permet d'atteindre α_1 . Pour déterminer α_2 , nous ne pouvons pas dépasser $\delta = 0,30$ sans risque d'interférences avec le maximum associé à α_3 . Dans tous les cas, $\frac{\delta}{2A}$ est trop petit pour que $\psi(\frac{\delta}{2A}) = 1$.

Nous retiendrons, en conclusion, que la transformée de Fourier d'une courbe diffusée par une poudre permet d'accéder aux valeurs des deux premiers coefficients d'ordre à courte distance α_1 et α_2 et à celle du premier coefficient de taille β_1 avec une précision acceptable. Même lorsque la courbe expérimentale est exempte d'erreur, il serait vain d'essayer de déterminer les paramètres α_i relatifs à des couches atomiques plus éloignées.

c) Influence sur la transformée d'une erreur relative constante commise sur la courbe d'intensité diffusée

Cette erreur correspond approximativement à une erreur d'étalement de la courbe expérimentale.

Si nous multiplions l'intensité de la courbe calculée par un facteur AC proche de l'unité, cela se traduit sur la transformée (*figure 33*) par une perturbation "positive" ou "négative" localisée au voisinage de l'origine. Les maxima principaux associés aux coefficients ρ_i sont inchangés en position, mais leur amplitude augmente ou diminue. On a vérifié que ces coefficients varient linéairement avec AC et que leur valeur est approximativement multipliée par ce facteur. Il en résulte qu'une erreur de 5 % sur l'étalement se traduit par une erreur de 5 % environ sur la détermination des coefficients.

IV.2.2.2 - Méthode des moindres carrés

L'expérience fournit les valeurs de l'intensité de désordre $I_D(l)$ en chacun des $l = 1, \dots, N_P$ points expérimentaux. Le problème consiste à ajuster les coefficients ρ_i de la forme théorique :

$$AB(l) + \sum_{i=1}^m \rho_i \phi(i, l) \text{ de façon à rendre minimum la somme des carrés}$$

des écarts :

$$SSQ = \sum_{l=1}^{N_P} \left(B(l) - \sum_{i=1}^m \rho_i \phi(i, l) \right)^2$$

où

m = nombre de coefficients cherchés

$$AB(l) = C_A C_B (f_A - f_B)^2 (1 - S)^2$$

$$B(l) = I_D(l) - AB(l)$$

$\phi(i, l) = AB(l) m_i \frac{\sin kr_i}{kr_i}$ $i = 1, \dots, P$ pour le facteur du coefficient d'ordre à courte distance relatif à la i ème couche atomique ;

$\phi(i, l) = -AB(l) m_i \left(\frac{\sin kr_i}{kr_i} - \cos kr_i \right)$ $i = p + 1, \dots, m$ pour le facteur du coefficient de taille relatif à la $(i - p)$ ème couche où l'on a posé, conformément aux notations précédentes : $\rho_i = \beta_{i-p}$;

Les coefficients ρ_i sont solution d'un système de m équations linéaires à m inconnues :

$$\frac{\partial SSQ}{\partial \rho_j} = 0 \quad j = 1, \dots, m \quad (IV.4)$$

De façon explicite :

$$\sum_{i=1}^m \rho_i \sum_{l=1}^{N_P} \left(\phi(l, i) \phi(l, j) \right) = \sum_{l=1}^{N_P} B(l) \phi(l, j) \quad j = 1, \dots, m$$

Nous avons appliqué cette méthode à la courbe diffusée calculée et avons retrouvé très exactement les cinq coefficients introduits. La méthode n'est donc pas limitative lorsque la courbe à approcher présente une forme théorique exacte.

Une erreur d'étalonnage se traduit sur l'intensité totale diffusée par une affinité de rapport AC voisin de 1. Cette erreur conduit à remplacer l'intensité de désordre $I_D(L)$ par :

$$I'_D(L) = AC \times I_D(L)$$

et à chercher la valeur AC_0 pour laquelle la somme des carrés des écarts atteint son minimum absolu. Le système IV.4 est alors modifié par l'addition, au second membre, d'un terme linéaire en $(AC - AC_0)$ soit :

$$\sum_{i=1}^m \rho_i \left(\sum_{l=1}^{N_P} \phi(l, i) \phi(l, j) \right) = \sum_{l=1}^{N_P} B_0(l) \phi(l, j) + (AC - AC_0) \sum_{l=1}^{N_P} I_D(l) \phi(l, j)$$

avec $B_0(L) = AC_0 \times I_D(L) - AB(L)$.

Les solutions de ce dernier système sont de la forme :

$$\rho_i = \rho_i^0 + (AC - AC_0) \varepsilon_i \quad (IV.5)$$

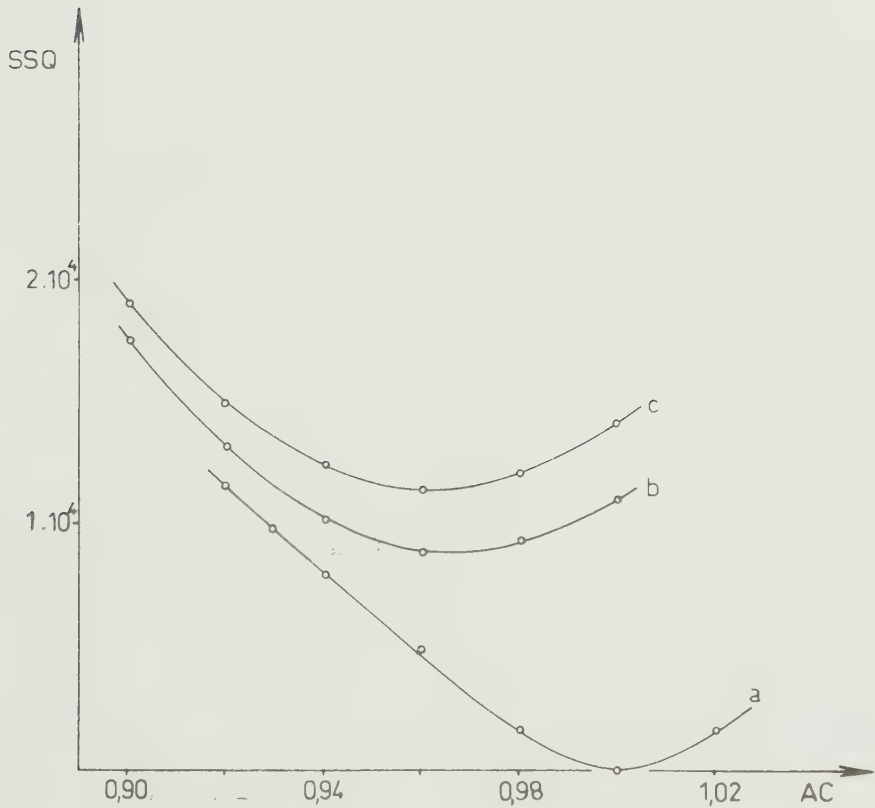
Il résulte enfin de la relation (IV.5) une loi parabolique de variations de SSQ avec AC. Ces variations sont illustrées par les figures 35 et 36. Nous remarquons que les pentes ε_i (figure 36) sont relativement faibles sauf pour le troisième coefficient d'ordre qui sera fortement affecté par une erreur d'étalonnage.

La quantité

$$\chi^2 = \sum_{l=1}^{N_P} \frac{(I_D(l) - CC(l))^2}{CC(l)} \quad (IV.6)$$

$(CC(L)$ représente l'intensité calculée) suit approximativement une loi du χ^2 à $N_P - p - 1$ degrés de liberté où p représente le nombre de relations imposées. Son calcul permet de

FIGURE 35



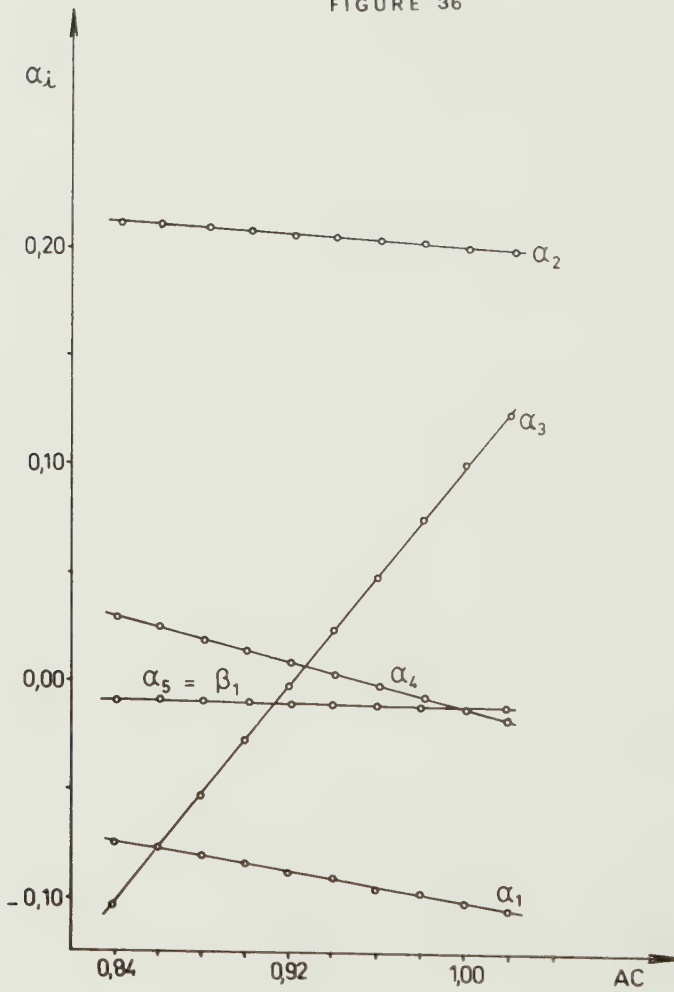
Variations de la somme des carrés des écarts en fonction de AC.

a - courbe calculée (moindres carrés)

b - courbe expérimentale (CdMg_3 , 164°C ; moindres carrés)

c - courbe expérimentale (CdMg_3 , 164°C ; méthode sous contraintes).

FIGURE 36



Variation en fonction de AC des coefficients α_i et β_1 dans le cas de la courbe diffusée calculée (méthode des moindres carrés).

tester la validité de l'ajustement effectué. Comme le nombre de degrés de liberté est élevé (voisin de 100), la quantité $\sqrt{2}\chi^2 - \sqrt{2}(\bar{N}_p - p) - 3$ obéit à la loi normale réduite. On conviendra donc d'accepter la forme théorique et les paramètres estimés, avec un intervalle de confiance de 95 %, si on a approximativement :

$$N_p - 2\sqrt{2\bar{N}_p} - p < \chi^2 < N_p + 2\sqrt{2\bar{N}_p} - p$$

En conclusion, la méthode des moindres carrés permet de retrouver exactement tous les coefficients d'une courbe théorique. Ses possibilités intrinsèques sont donc supérieures à celles de l'analyse de Fourier. Comparons ces deux méthodes en les appliquant au même exemple expérimental et voyons si la méthode des moindres carrés peut être utilisée sous sa forme classique lorsqu'on cherche à approcher une courbe expérimentale.

IV.2.2.3 - Etude critique des deux méthodes appliquées au même exemple expérimental

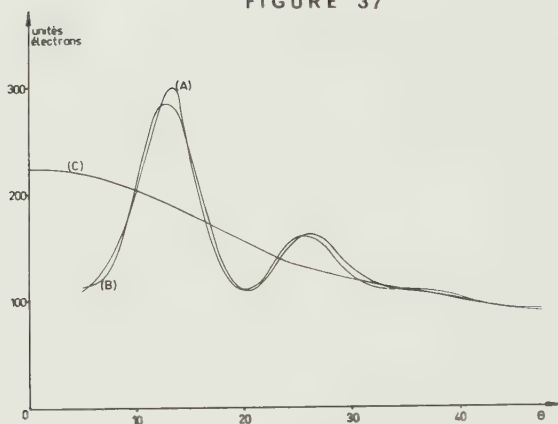
Nous choisissons, comme exemple, la courbe d'intensité diffusée, due au désordre de substitution, par l'alliage stoechiométrique CdMg_3 maintenu à la température de 164°C , située en phase α et à 4°C au-dessus de la température de transformation $\text{I} + \alpha \rightleftharpoons \alpha$. L'étalonnage de cette courbe en unités électrons a été effectué par les deux méthodes décrites précédemment. La courbe A de la figure 37 représente le profil de l'intensité de désordre I_D entre 5 et 50° .

Essayons de déterminer les coefficients d'ordre à courte distance et le paramètre de taille β_1 , d'abord par analyse de Fourier, puis par la méthode des moindres carrés.

a) Analyse de Fourier

La figure 38 représente la transformée de la courbe diffusée et la figure 34 a, le premier moment de la transformée autour de r_1 . En appliquant les

FIGURE 37



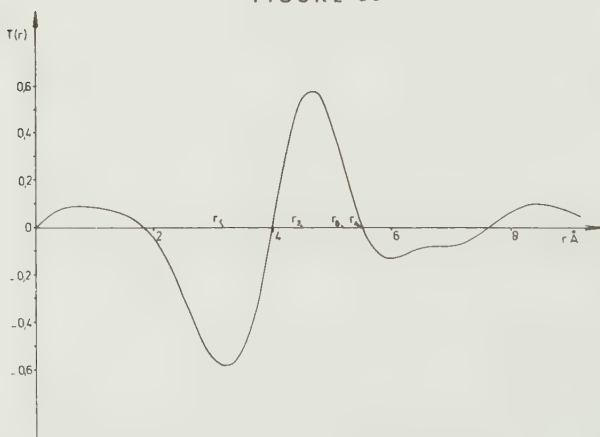
Variations avec l'angle de l'intensité de désordre I_D

A - Intensité expérimentale (alliage CdMg_3 à 164°C)

B - Intensité calculée par la méthode sous contraintes

C - Intensité monotone de Laue : $C_A C_B (f_A - f_B)^2$

FIGURE 38



Transformée de Fourier de l'intensité diffusée par l'alliage CdMg_3 à 164°C ($A = 0,30$).

résultats rappelés précédemment, nous obtenons :

$$\rho_1 = \alpha_1 = -0,112 ; \rho_2 = \alpha_2 = +0,258 ; \beta_1 = 0,000.$$

Comme dans le cas de la courbe diffusée calculée, il ne nous est pas possible d'atteindre les coefficients α_3 et α_4 .

Ces premiers résultats montrent que dans la solution solide désordonnée, il n'y a pas d'effet de taille : les atomes de cadmium et de magnésium occupent donc le même volume. Notons que s'ils avaient la même taille en solution solide qu'à l'état pur, β_1 serait négatif, car l'atome dont le pouvoir diffusant est le plus faible, le magnésium, possède un volume supérieur de 7,5 % à celui de l'atome de cadmium. On peut montrer néanmoins que la valeur du facteur de taille β_1 doit être comprise entre 0 et - 0,020. La mise en solution solide a donc provoqué une modification des volumes de chaque type d'atomes qui, initialement différents, sont devenus égaux. Rappelons qu'un phénomène qualitativement identique a déjà été observé dans les alliages du type or-cuivre (2) mais que dans ce cas, la diminution de la différence de taille en solution solide ne va pas jusqu'à l'égalisation des volumes atomiques.

b) Méthode classique des moindres carrés

Cette méthode donne, lorsqu'elle est appliquée à des courbes diffusées expérimentales qui ne sont jamais exemptes d'erreurs, certains coefficients, tels que α_3 , dépourvus de sens physique, compte tenu de la structure de l'alliage et des possibilités d'interaction d'un atome avec ses voisins. Ceci est dû au fait qu'une erreur expérimentale influence d'autant plus un coefficient d'ordre que la couche de coordination correspondante a peu de poids. Dans le cas du paramètre α_3 , la troisième couche ne contient que deux atomes. Comme nous le verrons plus loin, les valeurs anormalement élevées de α_3 faussent le calcul de α_2 et de α_4 mais n'affectent pratiquement pas la valeur du coefficient d'ordre le plus influent α_1 ni celle du paramètre de taille β_1 .

Il est nécessaire d'adapter une méthode de minimisation de la somme des carrés des écarts en imposant aux coefficients cherchés des contraintes linéaires qui limitent, en particulier, les possibilités d'action d'un coefficient tel que α_3 et permettent d'accéder à une valeur des autres coefficients compatible avec leur signification physique. Une telle méthode a été mise au point par J.M. Gauthier (52) (51) à propos d'un problème économique.

IV.2.2.4 - Méthode des moindres carrés avec contraintes linéaires

IV.2.2.4.1 - Exposé de la méthode

Dans le cas le plus général, les relations imposées aux coefficients ρ_i se mettent sous la forme :

$$\begin{aligned} \sigma_i &\leq b_i \\ \sigma_i &\geq 0 \end{aligned} \quad i = 1, \dots, m \quad \text{avec} \quad \sigma_i = |\rho_i| \quad (\text{IV.7})$$

L'utilisation de variables d'écart σ_r permet de remplacer (IV.7) par :

$$\begin{aligned} \sigma_i + \sigma_r - b_i &= 0 \\ \sigma_i, \sigma_r &\geq 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.8})$$

Les b_i sont, soit des constantes, soit des expressions de la forme $k_0 \sigma_t$ où t est différent de i . k_0 est une constante. Le système (IV.7) est donc équivalent à :

$$A\sigma = d \quad (\text{IV.9})$$

Pour la commodité du calcul, la matrice A à m lignes et p colonnes ($p > m$) est telle que :

$$A_{ij} = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, \dots, m)$$

Le problème mathématique est de trouver la valeur de $\sigma \in \mathbb{R}^p$ qui minimise

$$SSQ = \sum_{l=1}^{N_p} (B(l) - \sum_{i=1}^m s_i \sigma_i \phi(i, l))^2$$

et satisfait à :

$$A\sigma = d \quad \text{avec} \quad \sigma \geq 0 \quad (\text{IV.10})$$

s_i a pour module 1 et le signe de ρ_i .

J.M. Gauthier substitue au problème (IV.10) le problème suivant :
trouver $\sigma, v \in \mathbb{R}^p, u \in \mathbb{R}^m$ tels que

$$(\text{IV.11}) \quad \left\{ \begin{array}{ll} A\sigma = d & (\text{IV.12}) \\ -\frac{dSSQ}{d\sigma} + t_{Au} + v = 0 & (\text{IV.13}) \\ t_{v\sigma} = 0 & (\text{IV.14}) \\ \sigma, v \geq 0 & (\text{IV.15}) \end{array} \right.$$

Il montre que si $(\hat{u}, \hat{\sigma}, \hat{v})$ est une solution optimale du problème (IV.11), $\hat{\sigma}$ est la solution du problème (IV.10).

L'existence d'une solution optimale unique est assurée, d'une part, par des raisons physiques et d'autre part, par le fait que l'ensemble E des σ tels que

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sigma \in \mathbb{R}^p \\ A\sigma = d \\ \sigma \geq 0 \end{array} \right. \quad \text{n'est pas vide}$$

Les définitions suivantes sont nécessaires à l'exposé de l'algorithme utilisé :

a) $N = (m+1, m+2, \dots, m+p)$ est l'ensemble des indices de colonne de la matrice A de rang m. Le premier indice est $(m+1)$ car A sera partie d'une matrice de dimensions plus grandes. Nous poserons $N^t = (1, 2, \dots, p)$.

b) Une partie I de N est appelée base, si le rang de la matrice A^I (ayant pour colonnes, les colonnes de A associées aux éléments de I) est m. Nous posons $\bar{I} = N - I$ et nous associons I^t et $\bar{I}^t$ à I et $\bar{I}$.

c) Un point (u, σ, v) est appelé solution s'il satisfait à (IV.12) et (IV.13). Une solution est dite "solution de base I" si

$$\begin{aligned} v_j &= 0 && \text{pour } j \in I^t \\ \sigma_j &= 0 && \text{pour } j \in \bar{I}^t \end{aligned} \quad \text{elle vérifie (IV.14)}$$

Soulignons que les indices des éléments d'un point (u, σ, v) sont $u_j, j = 1, \dots, m$ et $\sigma_j, v_j, j = 1, \dots, p$.

d) Etant donné une base I, on appelle F l'ensemble $R^{I^t} \times R^{\bar{I}^t}$. L'élément $q = (\sigma_{\bar{I}^t}, v_{I^t}) = (\sigma_j (j \in \bar{I}^t), v_j (j \in I^t))$ de F est la projection de $Q = (u, \sigma, v)$ sur F. On appelle $\underline{\Omega}$ l'ensemble des points Q satisfaisant à (IV.12) et (IV.13) et tels que, dans notre cas, les σ ne soient pas tous nuls. J.M. Gauthier a démontré qu'il existe une bijection de $\underline{\Omega}$ sur $\underline{\omega}$ (projection de $\underline{\Omega}$ sur F).

Les équations (IV.13) sont particulièrement simples dans le cas étudié car les dérivées $-\frac{\partial SSQ}{\partial \sigma}$ sont linéaires en σ et donnent naissance pour $j = 1, \dots, m$ à un second membre e_j avec $j = 1, \dots, m$.

A partir de (IV.12) et (IV.13) on peut former un système d'équations linéaires à $m + 2p$ inconnues et $m + p$ équations :

$$GQ = H \quad (IV.16)$$

qui peut se représenter de la façon suivante :

	m	p	p
p	t _A	$\begin{array}{c} -\frac{\partial SSQ}{\partial \sigma} \\ + e_m \end{array}$	$\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ & \diagdown \\ & 1 \end{array}$
	0	0	0
m	0	A	0

=

u	m
σ	p
v	p

e	m
0	p - m
d	m

La solution initiale Q_0 qui correspond aux valeurs limites des coefficients est :

$$\begin{aligned}
 u_j^{\circ} &= H_j - 2 \sum_{k=m+1}^{2m} G_{jk} H_{k+p-m} & j &= 1, \dots, m \\
 \sigma_j^{\circ} &= H_{p+j} = d_j & j &= 1, \dots, m \\
 \sigma_j^{\circ} &= 0 & j &= m+1, \dots, p \\
 v_j^{\circ} &= 0 & j &= 1, \dots, m \\
 v_j^{\circ} &= - \sum_{k=1}^m G_{jk} u_{j-m}^{\circ} & j &= m+1, \dots, p
 \end{aligned}$$

Cette solution est une solution de base I

$$I = (m+1, \dots, 2m) \quad I^t = (1, \dots, m)$$

$$\bar{I} = (2m+1, \dots, m+p) \quad \bar{I}^t = (m+1, \dots, p)$$

Le problème consiste à transformer progressivement la solution Q_0 en une solution Q qui satisfasse finalement à (IV.14) et (IV.15).

L'algorithme se déroule en deux étapes au cours desquelles on rend successivement tous les v puis tous les σ positifs ou nuls. Dans la première étape, on augmente les v négatifs de façon à les rendre nuls, tandis que dans la seconde, on augmente encore les v de façon à annuler les σ de même indice. La matrice G étant de dimensions $(m+p) \times (m+2p)$ nous pouvons nous imposer p variables et calculer les $(m+p)$ autres. Comme nous connaissons une solution Q^0 , il suffit de s'imposer $(p-1)$ variables, de faire varier un v_s^0 et de calculer les variations résultantes des $(m+p)$ autres variables. Nous avons donc à résoudre un système de $(m+p)$ équations différentielles à $(m+p)$ inconnues avec les conditions initiales :

$$\begin{cases} G' \frac{dQ'}{dv_s} = H' \\ v_s = v_s^0 ; \quad Q' = Q_0' \end{cases} \quad (IV.17)$$

G' est la matrice déduite de G par suppression de p colonnes et H' la colonne correspondant à v_s changée de signe. Les p variables sont celles de l'élément q , soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} q = (\sigma_I^t, v_I^t) \\ Q' = (u, v_I^t, v_I^t) \\ Q' + q = Q \end{array} \right.$$

$$\text{De (IV.10) on déduit : } Q' = a(v_s - v_s^o) + Q'_0 \quad (\text{IV.18})$$

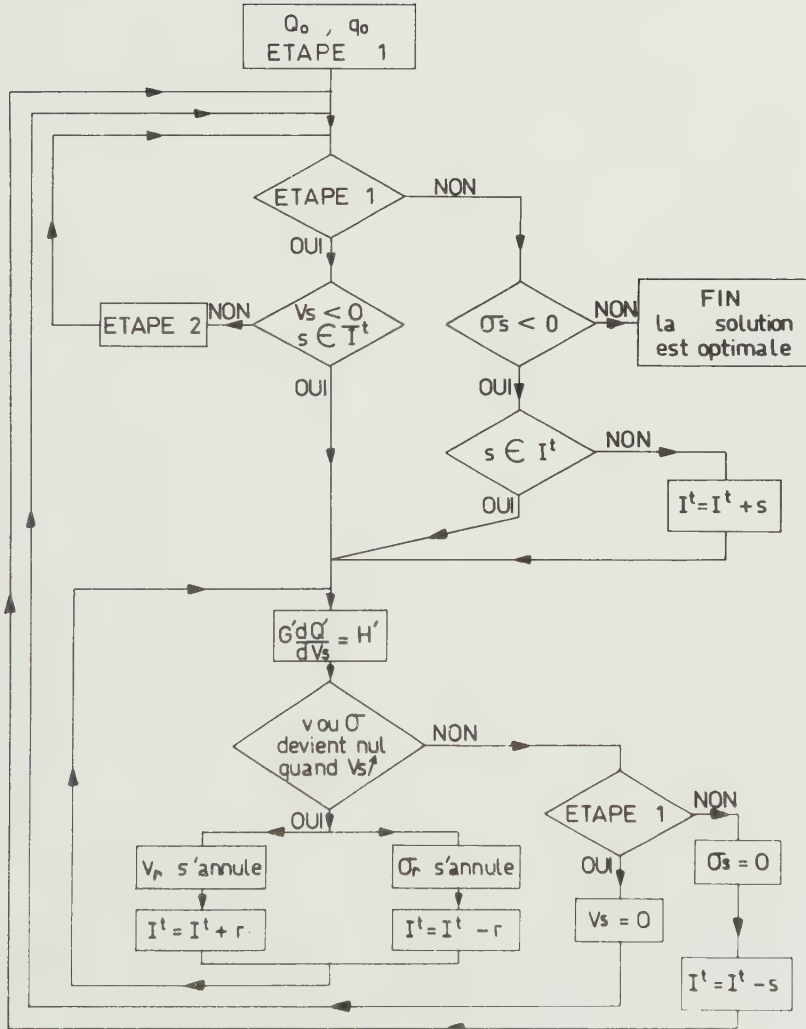
Parmi les éléments de Q' , u ne pose aucun problème ; par contre certaines des variables à rendre positives ou nulles peuvent s'annuler puis devenir négatives quand v_s augmente. La méthode consiste alors à augmenter v_s jusqu'au moment où un des v ou σ devient nul, puis à modifier la base de façon à maintenir ces variables à zéro. Si c'est une variable σ_r qui s'annule, il faut la mettre hors base et poser $I^t = I^t - r$; si c'est une variable v_r , il faut, au contraire, la faire entrer dans la base et poser $I^t = I^t + r$. Nous ne nous occupons pas de la relation (IV.14) car celle-ci, satisfaite pour la solution Q_0 , le reste tout au long du calcul. Cette dernière relation peut en effet s'écrire :

$$\sum_{j \in I^t} \epsilon_q v_j^t \times \sigma_j^t + \sum_{j \in \bar{I}^t} \epsilon_{Q'} v_j^t \times \sigma_j^t = 0$$

Il n'apparaît alors que des produits de termes dont l'un reste constant et égal à zéro et dont l'autre varie. Les changements de base successifs ne contribuent qu'à transférer la valeur zéro d'une variable à la variable de même indice. L'algorithme peut se représenter schématiquement sous la forme indiquée (figure 39).

D'un point de vue pratique, nous utilisons une matrice ligne DQ à $(m + 2p)$ éléments pour repérer la base à chaque phase du calcul. Les éléments de DQ sont 0, 1 ou 2 ; 2 correspond à l'élément v_s incrémenté ; 0 indique les autres éléments de q ; les 1 servent à former la matrice G' à partir de G et correspondent à I^t dans la zone des σ et à $\bar{I}^t$ dans la zone des v . Initialement DQ a la configuration DQ_0 :

FIGURE 39



Organigramme de l'algorithme.

	m		p		p	
DQ ₀	1 1	1 1	0 0	0 0	1 1	
	m		m			
Q		I ^t	$\bar{I}^t$	I ^t	$\bar{I}^t$	
	u	σ		v		

puis DQ est modifié parallèlement à I^t.

IV.2.2.4.2 - Application à un cas expérimental : courbe d'intensité diffusée par l'alliage CdMg₃ à 164°C

Compte tenu de la structure et des corrélations entre les différents atomes, les coefficients d'ordre et de taille doivent satisfaire aux relations suivantes :

$$|\alpha_1| = |\rho_1| = \sigma_1 < 0,333$$

$$|\alpha_2| = |\rho_2| = \sigma_2 < 1$$

$$|\alpha_3| = |\rho_3| = \sigma_3 < \sigma_2$$

$$|\alpha_4| = |\rho_4| = \sigma_4 < 0,333$$

$$|\beta_1| = \sigma_5 < 0,020$$

Le tableau XIV rassemble les résultats obtenus à l'aide des trois méthodes. La figure 37B représente la courbe d'intensité diffusée, calculée à l'aide de la méthode sous contraintes.

Tableau XIV

Coefficients	α_1	α_2	α_3	α_4	β_1
Méthode de la transformée de Fourier	- 0,112	+ 0,256	x	x	- 0,000
Méthode des moindres carrés sans contraintes	- 0,116	+ 0,180	+ 0,824	- 0,077	- 0,000
Méthode des moindres carrés avec contraintes	- 0,117	+ 0,252	+ 0,252	- 0,026	- 0,001

Nous constatons que :

a) Les trois méthodes conduisent à la même valeur du coefficient le plus influent α_1 .

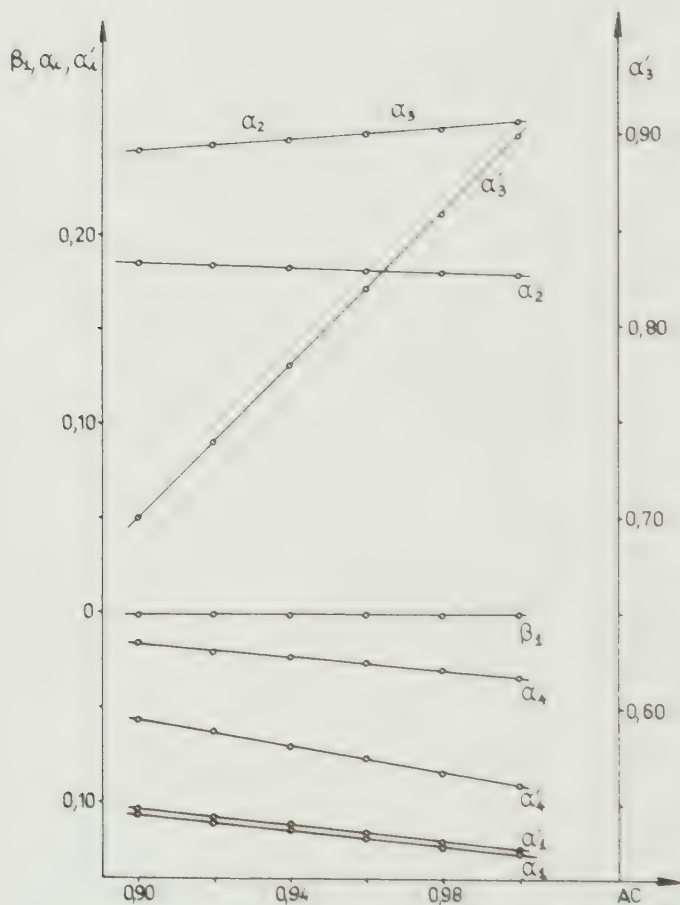
b) Le coefficient de taille β_1 est toujours très voisin de zéro.

c) Avec les deux dernières méthodes, les valeurs de α_2 , α_3 et α_4 sont substantiellement différentes. La méthode des moindres carrés donne, en particulier $\alpha_3 > \alpha_2$ ce qui est impossible dans la structure considérée. A d'autres températures, nous avons même obtenu des valeurs de α_3 qui n'ont aucun sens physique ($\alpha_3 > 1$).

Le χ^2 que l'on peut calculer à l'aide de la relation (IV.6) tombe, dans les deux cas, dans la fourchette indiquée. On prévoit, en effet, que pour 92 points expérimentaux, on doit avoir $60 < \chi^2 < 110$. La méthode des moindres carrés donne 76 et la méthode sous contraintes 85. Le comportement particulier de α_3 tient à ce que ce coefficient correspond à une couche de deux atomes seulement. Les variations des coefficients α_i et β_1 avec AC (*figure 40*) montrent une pente ϵ_3 très forte.

Le fait d'imposer des contraintes limite l'action de α_3 et permet ainsi d'accéder à une valeur de α_2 ayant un sens physique. Le rôle des contraintes

FIGURE 40



Variations des coefficients avec AC dans le cas de la courbe diffusée par l'alliage CdMg₃ à 164°C.

α_i et β_1 : valeurs obtenues par la méthode sous contraintes

α'_i et β_1 : valeurs obtenues par la méthode des moindres carrés.

est un peu analogue à l'un des rôles du facteur d'amortissement dans la transformée de Fourier : elles limitent le nombre d'interférences dans les déterminations des divers coefficients.

Les perturbations dues à α_3 sont bien mises en évidence par les courbes de niveau de la somme des carrés des écarts. Nous avons tracé deux types de courbes représentant les différents comportements attendus.

1 - α_3 , α_4 et β_1 sont fixés à leurs valeurs optimales sous contraintes, tandis que α_1 et α_2 varient (*figure 41*) dans leurs domaines respectifs d'existence réelle.

2 - α_1 , α_2 et β_1 sont fixés à leurs valeurs optimales sous contraintes tandis que α_3 et α_4 varient (*figure 42*).

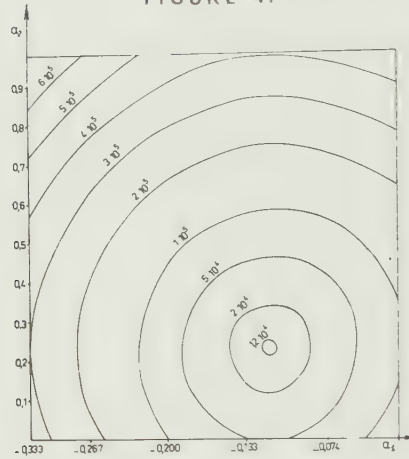
Dans le cas 1, les courbes de niveau ont une allure circulaire de faible "diamètre". Par contre, dans le cas 2, elles sont très allongées dans la direction de α_3 . Les coefficients différents de α_3 seront alors d'autant moins affectés que la direction moyenne d'allongement des courbes de niveau sera plus proche de celle de l'axe α_3 .

La *figure 42* représente le cas le plus défavorable et, néanmoins, il paraît possible d'accorder un certain crédit à la valeur du coefficient α_4 . La méthode avec contraintes donne d'ailleurs des valeurs de α_3 égales à celles de sa limite α_2 .

IV.2.2.4.3 - Conclusions

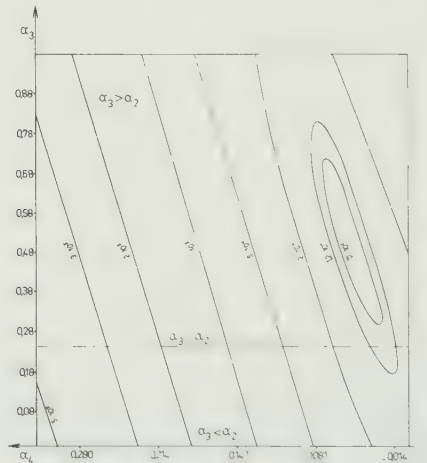
Nous enregistrons sur le tableau XIV un très bon accord entre la méthode de la transformée de Fourier et la méthode des moindres carrés avec contraintes. Cependant, de façon tout à fait générale, cette dernière présente, sur la première, les avantages suivants.

FIGURE 41



Courbes de niveau de la somme des carrés des écarts :
 α_1 et α_2 variables ; α_3 , α_4 et β_1 fixés à leurs valeurs optimales obtenues par
 la méthode sous contraintes.

FIGURE 42



Courbes de niveau de la somme des carrés des écarts :
 α_3 et α_4 variables ; α_1 , α_2 et β_1 fixés à leurs valeurs d'optimalisation.

Elle permet d'établir une comparaison quantitative directe entre la loi théorique et l'expérience et de tirer le maximum d'informations de la courbe expérimentale. Le danger qui consiste à rechercher plus de coefficients que l'expérience ne l'autorise, est limité par les contraintes imposées et peut même être évité si l'on a soin de suivre les variations du χ^2 et celles des coefficients déterminés lorsque l'on augmente leur nombre. C'est ainsi que dans les solutions solides désordonnées hexagonales compactes CdMg_3 et CdMg , pour lesquelles la troisième couche de coordination ne contient que deux atomes, les valeurs de α_1 et α_2 sont déterminées avec une précision satisfaisante et qu'une signification physique réelle peut être accordée au coefficient α_4 .

Cette nouvelle méthode permet d'envisager la détermination des 4 ou 5 premiers coefficients d'ordre et du coefficient de taille β_1 dans une solution solide cubique à faces centrées pour laquelle les 5 premières couches contiennent respectivement 12, 6, 24, 12 et 24 atomes. Cette analyse rend inutile l'extrapolation souvent délicate de la courbe d'intensité diffusée à $\theta = 0^\circ$. Toute manipulation ultérieure des données est évitée.

Nous l'avons traitée sur ordinateur. Notre programme est écrit en Fortran IV pour IBM 1130. Exploitée en utilisant une installation des rayons X à haute et basse température entièrement automatique, cette méthode permet d'effectuer, dans d'excellentes conditions, des mesures habituellement longues et fastidieuses.

IV.2.3 - Variations, avec la température, des coefficients d'ordre à courte distance dans les solutions solides de composition CdMg_3 et CdMg

IV.2.3.1 - Alliage CdMg_3

Nous avons tracé les profils d'intensité diffusée en phase partiellement ordonnée à grande distance et en phase désordonnée α , jusqu'à des températures voisines de la fusion qui se situe à 470°C environ. Aux températures les plus élevées, c'est-à-dire entre 400 et 420°C , les expériences de diffusion des rayons X sont réalisées en atmosphère d'hélium.

Les figures 43 a, b, c, d, e, f représentent les profils d'intensité diffusée expérimentaux et calculés par la méthode des moindres carrés sous contraintes aux températures de 134 et 140°C en phase I, 206, 300, 400 et 420°C en phase α .

La figure 44 traduit l'évolution, avec la température, du profil de diffusion caractéristique du désordre de substitution et montre l'existence d'un ordre à courte distance important, même au voisinage du solidus de l'alliage.

Les tableaux XV et XVI ainsi que la figure 45 résument les résultats obtenus ; ils appellent les remarques suivantes :

Comme pour la courbe de diffusion à 164°C, nous constatons un bon accord entre les valeurs que donnent la transformée de Fourier et la méthode sous contraintes. Pour toutes les températures, la valeur du premier coefficient de taille β_1 est nulle et indique que, dans la solution solide, les atomes de cadmium et de magnésium, occupent le même volume : il en résulte que l'intensité diffusée par effet purement statique est nulle. La valeur de χ^2 qui permet de tester la validité de l'ajustement effectué tombe dans la fourchette indiquée, sauf à 134°C : cela peut s'expliquer par des erreurs expérimentales plus importantes à cette température où l'intensité de désordre est assez faible ($S = 0,83$).

Enfin, l'inégalité $|\alpha_1| > |\alpha_{im} S^2|$ montre que la phase I, partiellement ordonnée à grande distance, ne peut pas être décrite dans le cadre de l'hypothèse de Bragg et Williams qui suppose une répartition aléatoire des atomes en position incorrecte sur les sous-réseaux. Cette corrélation en phase ordonnée à grande distance n'est pas observée dans les alliages du type or-cuivre (2) (34) (35).

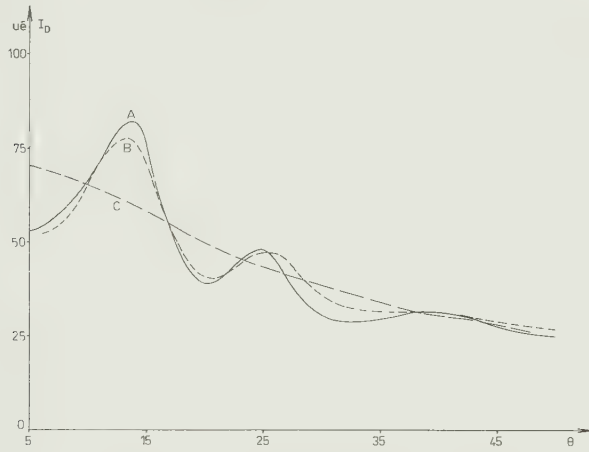
FIGURE 43

Variations, avec l'angle, de l'intensité de désordre I_D relative à l'alliage CdMg_3 .

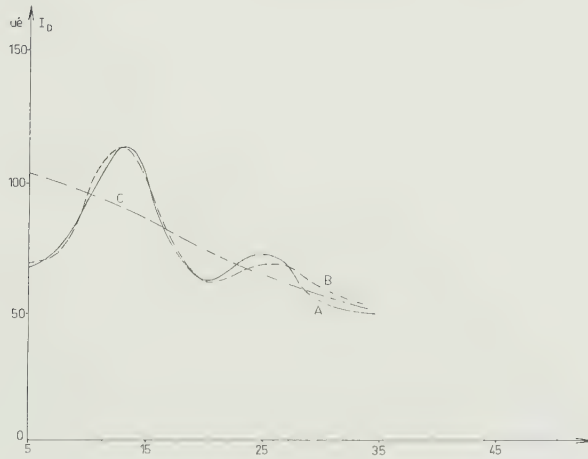
A - Intensité expérimentale

B - Intensité calculée par la méthode des moindres carrés sous contraintes

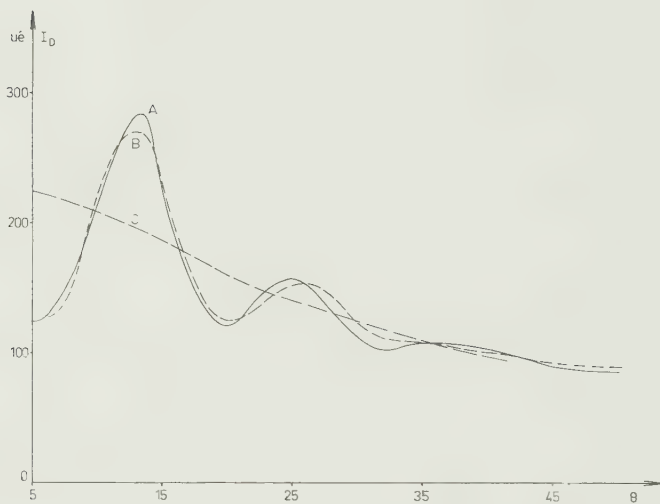
C - Intensité monotone de Laue : $C_A C_B (f_A - f_B)^2 (1 - S^2)$



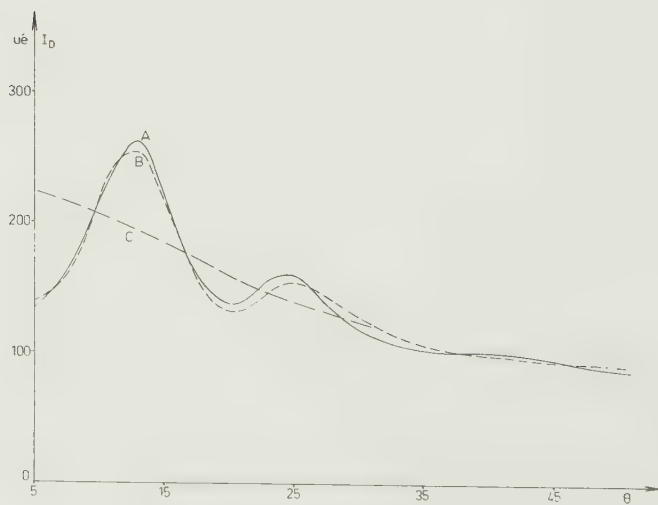
(a) - $t = 134^\circ\text{C}$, phase I, $S = 0,83$



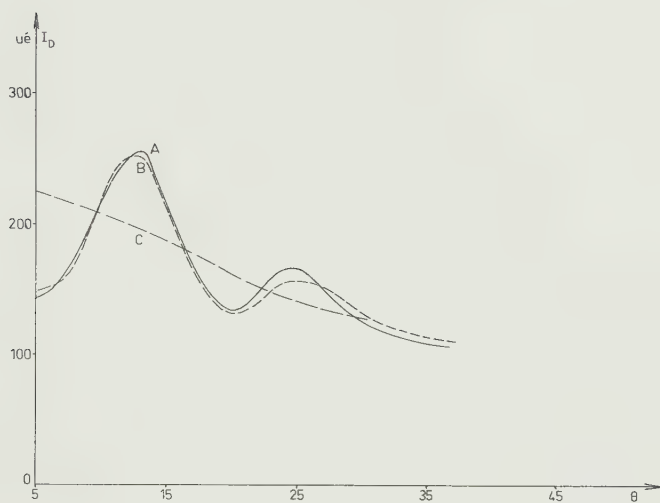
(b) - $t = 140^\circ\text{C}$, phase I, $S = 0,76$



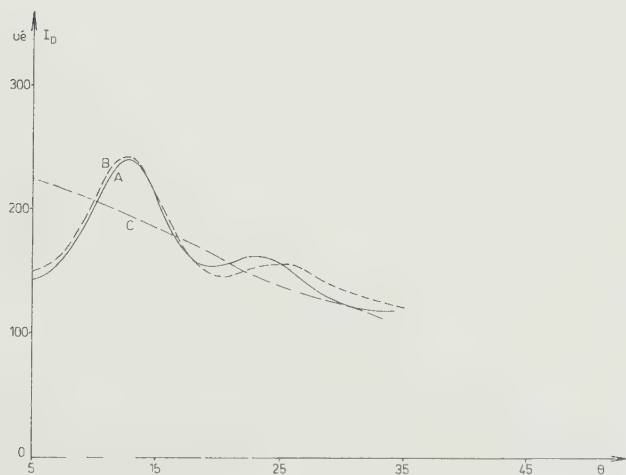
(c) - $t = 206^{\circ}\text{C}$, phase α , $S = 0$



(d) - $t = 300^{\circ}\text{C}$, phase α , $S = 0$

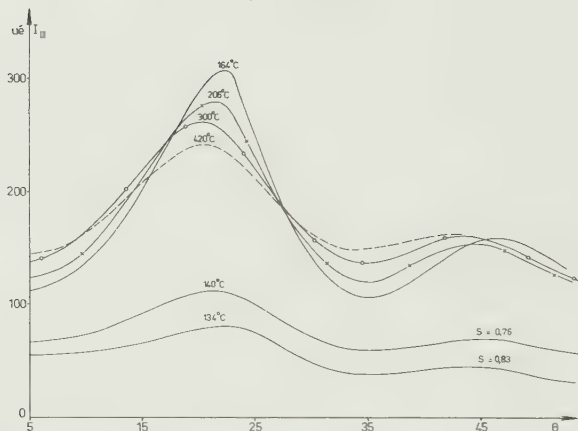


(e) - $t = 400^{\circ}\text{C}$, phase α , $S = 0$



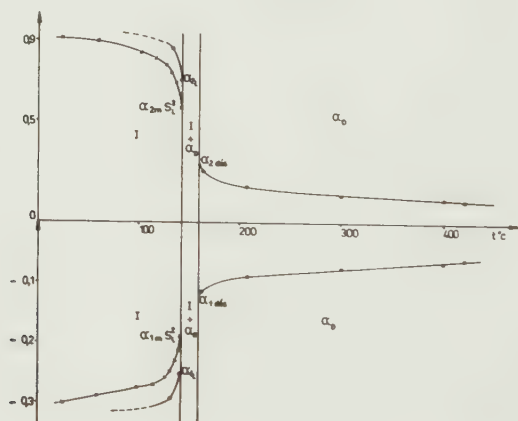
(f) - $t = 420^{\circ}\text{C}$, phase α , $S = 0$

FIGURE 44



Evolution, avec la température, du profil de l'intensité diffusée pour l'alliage CdMg_3 . La modulation des profils à 134 et 140°C traduit une corrélation entre atomes sur les sous réseaux de la phase I, partiellement ordonnée à grande distance.

FIGURE 45



Variations, avec la température, des coefficients d'ordre à courte distance α_1 et α_2 dans l'alliage stoechiométrique CdMg_3 . La mesure ne présente évidemment aucun sens dans le domaine biphasé.

Tableau XV

$\theta^\circ\text{C}$	Méthode de la transformée de Fourier			Méthode des moindres carrés sous contraintes			χ^2	
	α_1	α_2	β_1	α_1	α_2	β_1	calc.	exp.
134	- 0,287	0,850	- 0,000	- 0,292	0,857	- 0,001	60-110	130
142	- 0,246	0,705	- 0,000	- 0,252	0,700	- 0,000	20- 60	48
206	- 0,092	0,196	- 0,000	- 0,090	0,190	- 0,000	60-110	92
300	- 0,072	0,135	- 0,000	- 0,070	0,135	- 0,001	60-110	90
400	- 0,063	0,126	- 0,000	- 0,062	0,123	- 0,000	20- 60	40
420	- 0,060	0,118	- 0,000	- 0,059	0,118	- 0,000	20- 60	50

Tableau XVI

Phase	$t^\circ\text{C}$	α_1		p_1^{Mg}		α_2		p_2^{Mg}		β_1
		Mesuré	D.St	Mesuré	D.St	Mesuré	D.St	Mesuré	D.St	
I	134	- 0,292	- 0,245	0,969	0,933	0,857	0,740	0,107	0,195	- 0,000
I	142	- 0,252	- 0,188	0,939	0,891	0,700	0,565	0,225	0,326	- 0,000
D	164	- 0,117	0	0,838	0,750	0,252	0	0,561	0,750	- 0,001
D	206	- 0,090	0	0,817	0,750	0,190	0	0,607	0,750	- 0,000
D	300	- 0,070	0	0,802	0,750	0,135	0	0,649	0,750	- 0,001
D	400	- 0,062	0	0,796	0,750	0,123	0	0,658	0,750	- 0,001
D	420	- 0,059	0	0,794	0,750	0,118	0	0,662	0,750	- 0,000

D.St : désordre statistique qui correspond, en phase I, au modèle de Bragg et Williams

IV.2.3.2 - Alliage CdMg

Les profils des intensités diffusées en phase α aux températures de 256, 300, 350 et 400°C sont représentés sur les figures 46 a, b, c, d. La figure 47 traduit l'évolution, avec la température, des profils de diffusion. On remarque, en particulier, à 244°C une légère modulation qui indique l'existence d'une corrélation entre les atomes en position incorrecte sur les sous-réseaux de l'alliage partiellement ordonné à grande distance ($S = 0,81$) ; cette faible modulation ne nous a cependant pas permis de déterminer les paramètres de corrélation ρ_i .

Le tableau XVII et la figure 48 résument les résultats obtenus :

Tableau XVII

Phase	t°C	α_1	ρ_1^{Mg}	α_2	ρ_2^{Mg}	β_1	χ^2	
							cal.	exp.
II	244	$\alpha_{1m} S^2$	$\rho_1^{\text{Mg}} \sim (\text{D.St})$	$\alpha_{2m} S^3$	$\rho_2^{\text{Mg}} (\text{D.St})$	„	„	„
α_D	256	- 0,111	0,555	0,289	0,355	- 0,000	60-110	203
α_D	300	- 0,091	0,545	0,249	0,375	- 0,002	60-110	300
α_D	350	- 0,075	0,537	0,220	0,390	- 0,001	60-110	330
α_D	400	- 0,064	0,532	0,186	0,407	- 0,000	20- 60	135

Comme pour l'alliage CdMg₃, il apparaît que le coefficient de taille β_1 est nul quelle que soit la température. Les deux premiers coefficients d'ordre α_1 et α_2 conservent des valeurs importantes même à 400°C, soit environ 30°C en-dessous de la température de fusion de l'alliage. Nous ne pouvons pas approcher de plus près le solidus, car dès 400°C, l'échantillon flue d'une façon importante ce qui ne permet plus d'effectuer des mesures précises d'intensité. Nous remarquons que les valeurs de χ^2

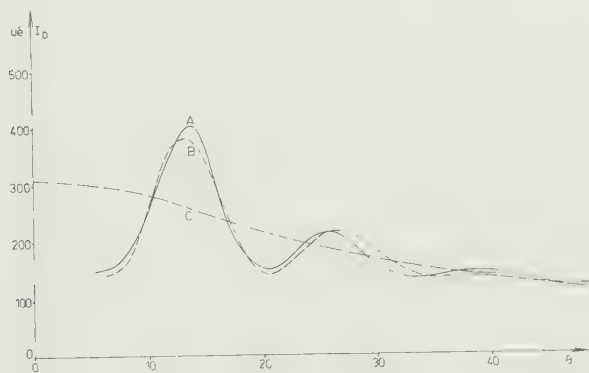
FIGURE 46

Variations avec l'angle de l'intensité de désordre dans l'alliage CdMg.

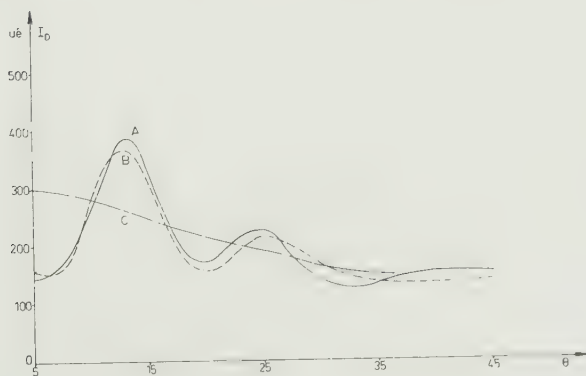
A - Intensité expérimentale

B - Intensité calculée par la méthode sous contraintes

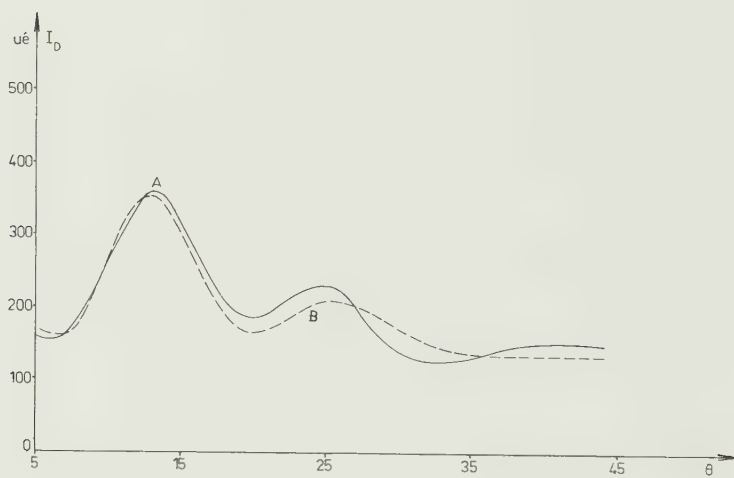
C - Intensité monotone de Laue.



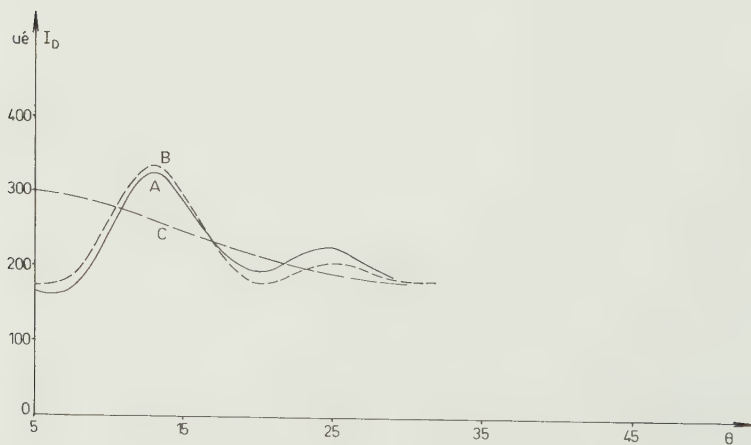
a) - $t = 250^{\circ}\text{C}$, phase γ , $S = 0$



b) - $t = 300^{\circ}\text{C}$, phase α , $S = 0$

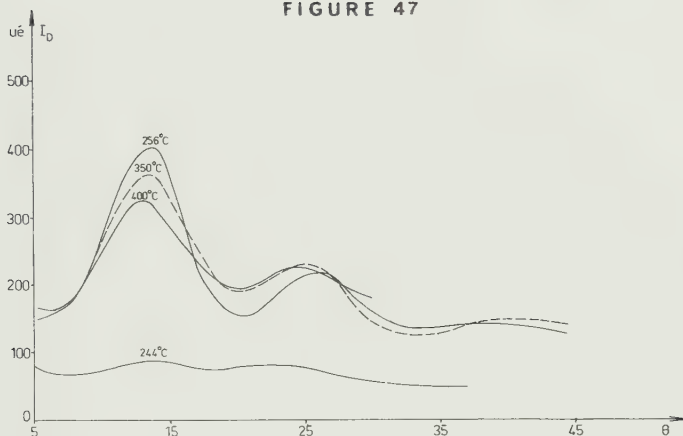


c) - $t = 350^{\circ}\text{C}$, phase α , $S = 0$



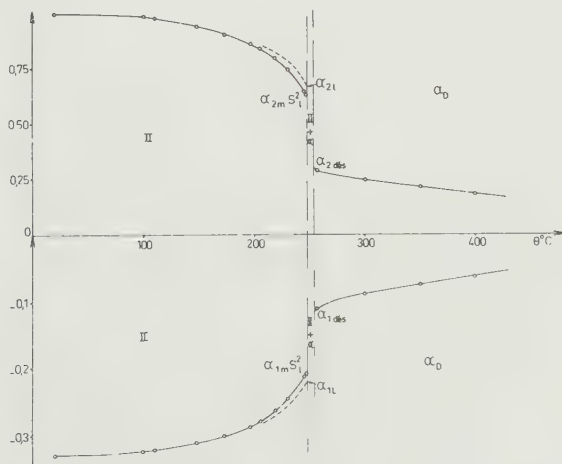
d) - $t = 400^{\circ}\text{C}$, phase α , $S = 0$

FIGURE 47



Evolution, avec la température, du profil d'intensité diffusée par l'alliage CdMg. La très faible modulation du profil observée à 244°C ne nous a pas permis d'atteindre les paramètres de corrélation ρ_c .

FIGURE 48

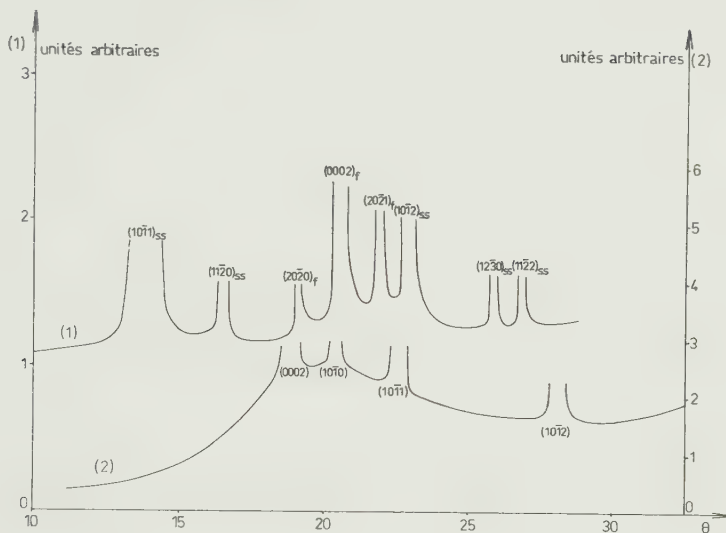


Variations, avec la température, des coefficients d'ordre α_1 et α_2 dans l'alliage équiatomique CdMg.

traduisent un ajustement des courbes diffusées expérimentales et calculées moins satisfaisant que dans le cas de l'alliage CdMg_3 . Cela peut être attribué, d'une part, à la valeur de l'intensité I_{TS} qui, dans ce cas, est environ deux fois plus grande que pour CdMg_3 , et d'autre part, à l'existence d'une légère modulation de cette intensité de diffusion thermique. En effet, la figure 49 représente les courbes d'intensité diffusée à 20°C par l'alliage CdMg_3 ordonné ($S = 0,95$) et par le cadmium pur. Nous remarquons que le profil de l'intensité diffusée par le cadmium pur est fortement modulé : cela s'explique probablement en partie par un effet de texture d'orientation très prononcé. Le maximum de diffusion le plus important est localisé dans l'espace angulaire correspondant aux trois premières réflexions fondamentales (0002), (10 $\bar{1}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 1). Le profil diffusé par l'alliage CdMg_3 est dû essentiellement, à cette température, à la diffusion d'origine thermique, puisque la diffusion de désordre est très faible : il ne présente pas, en effet, de modulation significative. Remarquons cependant que la mise en évidence de cette modulation est rendue difficile par le faible espace angulaire séparant les réflexions fondamentales (20 $\bar{2}$ 0), (0002) et (20 $\bar{2}$ 1) et qu'elle peut être plus importante à haute température. Nous n'avons pas présenté la courbe diffusée par l'alliage CdMg à 20°C car les raies trop nombreuses gênent considérablement le tracé précis du profil diffusé.

La comparaison avec le cadmium pur conduit à penser que si un tel maximum existait, il entraînerait la présence d'un minimum situé entre 25 et 35°. Dans ces conditions, les écarts observés sur les courbes 46a, b, c, d, principalement dans la région 18° - 35° où la courbe diffusée expérimentale se place successivement au-dessus puis au-dessous de la courbe diffusée calculée, pourraient être atténués si l'on retranchait à l'intensité totale diffusée une intensité thermique modulée. La forme de la fonction $W(k)$ responsable d'une éventuelle modulation de l'intensité d'origine thermique n'est pas connue. Nous ne pouvons donc pas atteindre le profil exact de I_T .

FIGURE 49



Courbes d'intensité totale diffusée (unités arbitraires)

(1) CdMg_3 ordonné à 20°C $S = 0,95$

(2) Cadmium pur à 20°C

IV.2.3.3 - Interprétation du processus de mise en désordre dans les alliages cadmium-magnésium

Nous pouvons décrire la transformation ordre-désordre des alliages cadmium-magnésium de la façon suivante :

a - une transformation en phase unique ordonnée par variation des paramètres d'ordre à grande distance et à courte distance jusqu'à des valeurs

minimales S_1 et $|\alpha_{i_2}|$ très différentes de zéro (figures 45 et 48). Cette transformation partielle s'apparente à une transformation du second ordre.

b - une transformation biphasée du premier ordre ou $\overset{I}{\rightleftharpoons} \alpha_D$ accompagnée d'une chaleur latente (figure 23).
II

Au cours de cette transformation, les paramètres d'ordre à grande et à courte distance subissent des discontinuités entre S_1 et $S = 0$ d'une part, et $(\alpha_i)_L$ et $(\alpha_i)_{dés.}$ de l'autre.

c - une transformation en phase unique désordonnée par variation des coefficients d'ordre à courte distance à partir de la valeur maximale $|\alpha_i|_{dés.}$. Cette transformation partielle s'apparente à une transformation du second ordre.

La discontinuité importante des coefficients α_i entre $(\alpha_i)_L$ et $(\alpha_i)_{dés.}$ ainsi que l'existence d'une chaleur latente de transformation, prouvent que la transformation est essentiellement du premier ordre. Au cours de la mise en désordre, une faible proportion de liaisons Mg-Cd est détruite en phase unique ; le reste disparaît avec l'ordre à grande distance.

Ce processus de transformation est assez semblable à celui que Gantois (2) et Hertz (3) ont observé dans les alliages du type or-cuivre. Une différence essentielle apparaît cependant : les études radiocristallographique et calorimétrique de ces alliages ont montré qu'il n'existe aucune corrélation entre les atomes mal placés sur les sous réseaux des alliages partiellement ordonnés à grande distance. En effet, l'enthalpie de mise en ordre est proportionnelle à S^2 comme le prévoit la théorie de Bragg et Williams et la diffusion de désordre I_D ne présente aucune modulation observable. Bien que nous ne disposions pas des valeurs des enthalpies de mise en ordre des alliages cadmium-magnésium, notre étude a clairement montré que le modèle de Bragg et Williams ne peut rendre compte de la nature de la transformation. La répartition non aléatoire des atomes en positions incorrectes sur les sous-réseaux impose un modèle à ordre local. Une confrontation effective des différents modèles proposés avec l'expérience nécessite à la fois

la connaissance des coefficients d'ordre à courte distance et des énergies d'interaction entre les divers voisins. Si l'enthalpie de mise en ordre était due principalement, comme dans le cas des alliages or-cuivre, aux interactions entre plus proches voisins, une étude calorimétrique entreprise depuis peu (54), devrait permettre d'établir la relation entre cette enthalpie et le coefficient α_1 .

IV.2.4 - Possibilité de conservation par trempe, à la température ordinaire, des états structuraux réalisés à haute température

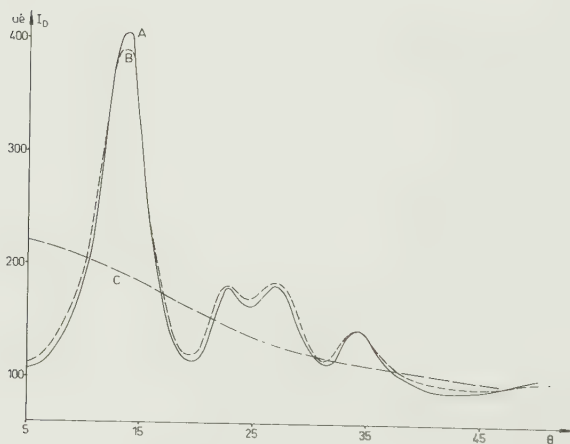
Nous n'avons jamais pu observer, à la température ordinaire, la phase désordonnée de l'alliage équiatomique CdMg trempé. La mise en ordre se fait certainement en partie au cours du refroidissement de trempe, puis à la température ambiante pendant le temps nécessaire au montage de l'échantillon sur le goniomètre à compteur.

Par contre, si on trempe un échantillon de composition CdMg₃ depuis une température supérieure à 160°C, il n'y a pas, sur le diagramme de diffraction des rayons X, de réflexions de surstructure fines. Mais l'intensité diffusée présente une modulation d'aspect et d'amplitude différents de ceux que l'on observe dans les conditions mêmes de l'équilibre. En fait, l'évolution au cours du temps de ce profil d'intensité diffusée montre que, par vieillissement à la température ambiante, l'alliage trempé se met en ordre par un mécanisme biphasé. Bien que les réflexions de surstructure très élargies soient difficiles à séparer de la modulation habituelle du fond de diffusion, l'évolution globale du profil montre qu'une phase ordonnée, très dispersée, constituée de très petits domaines antiphases, apparaît dans la matrice désordonnée.

Cette impossibilité d'étudier l'état trempé à la température ordinaire nous a conduit à étudier sa structure par diffraction et diffusion des rayons X à la température de l'azote liquide. A cette température, l'alliage ne subit aucune évolution. Des échantillons ont donc été trempés dans l'eau froide depuis 164 et 310°C puis refroidis à la température de l'azote liquide dans la chambre de diffraction. La durée totale du maintien à 20°C au cours de cette manipulation n'excède pas 5 minutes.

La figure 50 représente les profils de l'intensité diffusée par les alliages trempés depuis 164 et 310°C. Ces deux profils sont identiques, aux erreurs d'expérience près. Ils sont très différents de ceux que l'on obtient dans les conditions mêmes de l'équilibre. L'état d'ordre à courte distance, établi à haute température n'a pas été retenu par trempe. Un phénomène très semblable a été signalé, dans les alliages du type or-cuivre pour lesquels Gantois et Hertz ont montré que l'état d'ordre à courte distance, à la température ordinaire, est indépendant de la température de début de trempe (2) (3).

FIGURE 50



Variations avec l'angle de l'intensité de désordre I_D

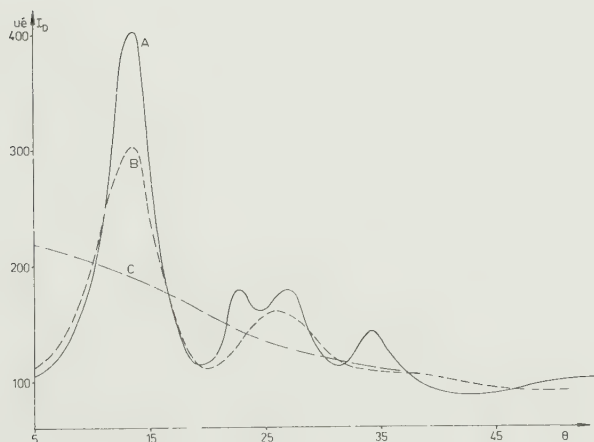
A - Alliage CdMg_3 trempé de 164°C (expérience à - 195°C)

B - Alliage CdMg_3 trempé de 310°C (expérience à - 195°C)

C - Intensité monotone de Laue

La figure 51 permet de comparer les courbes de diffusion I_D obtenues à l'équilibre (164°C) et à -195°C après trempe de l'échantillon depuis 164°C . La courbe A, relative à l'échantillon trempé, présente quatre anomalies principales qui correspondent aux positions des réflexions de surstructure les plus intenses. Ces anomalies sont probablement dues à l'existence de petits domaines ordonnés dans la matrice désordonnée. Si on maintient l'échantillon trempé pendant 12 heures à 20°C , on constate que les anomalies du profil de l'intensité diffusée mesurée à -195°C (courbe B - figure 52) se sont considérablement amplifiées ce qui est dû à une augmentation de la concentration volumique de la phase ordonnée dans la matrice désordonnée.

FIGURE 51



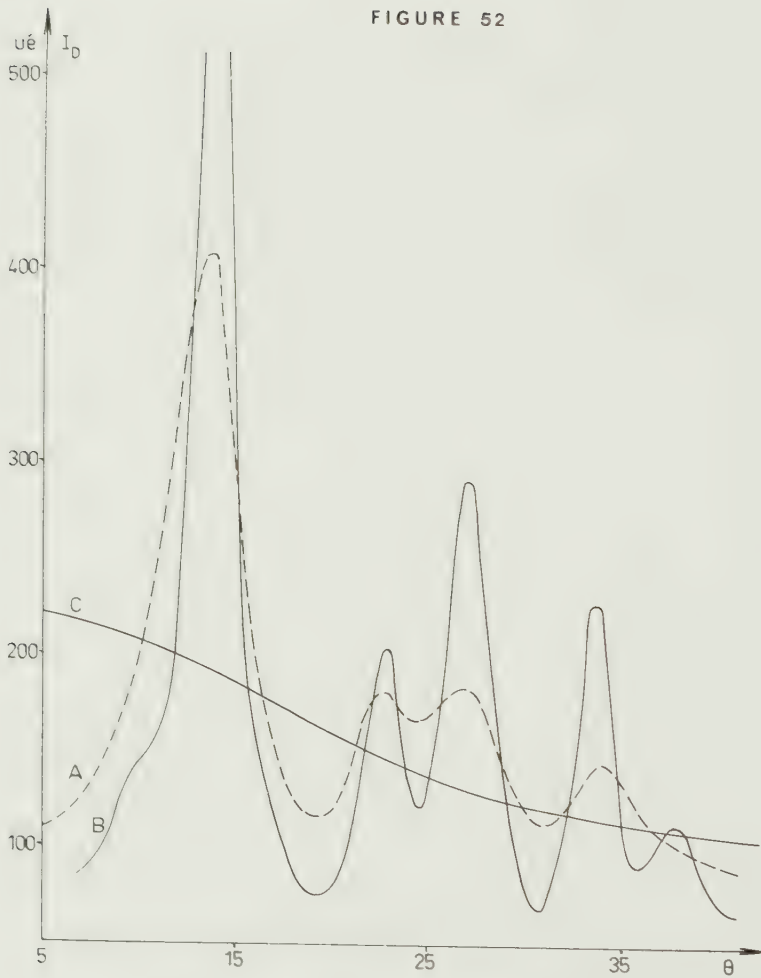
Variations avec l'angle de l'intensité de désordre I_D

A - Alliage CdMg_3 trempé de 164°C (expérience à -195°C)

B - Alliage CdMg_3 à la température d'équilibre de 164°C

C - Intensité monotone de Laue

FIGURE 52



Variations avec l'angle de l'intensité de désordre I_D

A - Alliage CdMg_3 trempé de 164°C (expérience à -195°C)

B - Alliage CdMg_3 trempé de 164°C puis maintenu 12 heures à 20°C
(expérience à -195°C)

C - Intensité monotone de Laue

Ces résultats montrent sans ambiguïté qu'il est impossible de retenir correctement par trempe l'état d'équilibre de la phase désordonnée réalisé à haute température. Nous remettons ainsi en question aussi bien les résultats expérimentaux et l'interprétation des mesures des limites élastiques d'échantillons polycristallins trempés que celles des contraintes critiques de cisaillement d'échantillons monocristallins trempés. On remarquera d'ailleurs que les résultats obtenus par divers auteurs ne sont pas cohérents entre eux. Citons notamment :

- Stoloff et Davies (45) (48) qui attribuent à la limite élastique à 0,1 % d'allongement les valeurs de 14 kg/mm^2 pour l'alliage ordonné et 35 kg/mm^2 pour l'alliage désordonné trempé. Ils expliquent la plasticité plus limitée de la phase désordonnée en considérant que le glissement basal y est plus difficile.
- L'interprétation de Stoloff et Davies est en contradiction avec les mesures de Noble et Kirby (46) qui ont déterminé les contraintes critiques de cisaillement (tableau XVIII) pour les glissements basaux et prismatiques et auraient montré que le glissement basal est plus facile en phase désordonnée qu'en phase ordonnée.

Nos résultats expérimentaux nous permettent de contester à la fois les mesures de Stoloff et Davies et celles de Noble et Kirby. Il nous semble que seules les déterminations dans les conditions mêmes de l'équilibre (à 143°C par exemple pour la phase ordonnée et à 160°C pour la phase désordonnée) permettraient de comparer les plasticités relatives de ces deux phases.

Tableau XVIII

	Contrainte critique de cisaillement	
	Alliage ordonné	Alliage désordonné
Glissement basal	5 kg/mm^2	$1,5 \text{ kg/mm}^2$
Glissement prismatique	6 kg/mm^2	$13,5 \text{ kg/mm}^2$

Nous remarquons que l'alliage ordonné se déforme d'une façon beaucoup plus isotrope que l'alliage désordonné.

CONCLUSIONS GENERALES

L'ensemble de nos résultats concerne à la fois les méthodes d'étude et la nature des transformations ordre-désordre des alliages cadmium-magnésium.

L'impossibilité d'étudier les états trempés à la température ordinaire, nous a imposé d'effectuer toutes les expériences de diffraction et de diffusion des rayons X directement à la température d'équilibre. Nous avons donc dû mettre au point (4) une chambre de diffraction adaptable à notre goniomètre à compteur, pouvant fonctionner à basse et à haute température et permettant des mesures précises d'intensité.

Nous avons montré que la méthode classique d'observation de l'apparition ou de la disparition des raies Debye-Scherrer est totalement inefficace dans un large domaine de compositions pour établir le diagramme d'équilibre des transformations des alliages cadmium-magnésium. Par contre, l'application de la technique de diffusion des rayons X, déjà éprouvée dans l'étude des alliages du type or-cuivre (2), permet de mettre clairement en évidence l'état désordonné dans son mélange avec l'état ordonné.

L'utilisation de réflexions d'ordres multiples d'une même famille de plans réticulaires affranchit nos mesures d'intensité des effets d'orientation préférentielle inévitables dans nos alliages. Cette méthode nous a permis de mesurer le facteur d'agitation thermique et le facteur d'effet de taille, le paramètre d'ordre absolu S et les paramètres de position y_α et y_β des sites α et β dans l'alliage ordonné équiatomique CdMg.

Des mesures effectuées à des températures comprises entre celle du solidus de l'alliage et celle de l'azote liquide, nous ont fourni deux moyens d'étalonnage interne des intensités diffusées. Il se sont révélés d'une précision satisfaisante et nous ont permis d'étudier de façon critique les possibilités de détermination des coefficients d'ordre à courte distance par deux techniques mathématiques : une transformation de Fourier modifiée et une méthode dérivée de l'analyse par les moindres carrés.

Le diagramme d'équilibre proposé, présente deux paliers péritectoides. Les ordres CdMg_3 et Cd_3Mg ne s'individualisent pas sur les courbes conjuguées alors que l'ordre CdMg se traduit par des maxima non confondus délimitant un domaine biphasé. Cette propriété est qualitativement analogue à celle que l'on observe, dans les alliages or-cuivre pour les compositions remarquables AuCu_3 et AuCu (2).

L'étude des alliages du type CdMg_3 a montré que des contraintes hétérogènes, apparues au cours de la préparation des échantillons de poudre, ont une influence stabilisatrice sur la phase ordonnée et de ce fait, élèvent la température de mise en ordre et étendent le domaine de mélange $I + \alpha$. Elles s'éliminent par un traitement thermique convenable des alliages. Malgré l'élévation de la température de transition due aux contraintes, la transformation reste parfaitement réversible.

L'étude détaillée des transformations de l'alliage CdMg nous a permis d'interpréter l'existence des domaines biphasés dans la région de l'extremum des courbes conjuguées : elle serait due à la présence de contraintes élastiques hétérogènes apparues au cours de la transformation.

Les paramètres d'ordre à grande distance des alliages CdMg et CdMg_3 subissent, comme dans le cas des alliages AuCu et AuCuNi (2), une importante discontinuité dans leurs variations avec la température.

L'analyse des profils d'intensité des rayons X diffusés montre que les atomes de cadmium et de magnésium ont des tailles pratiquement identiques

dans la solution solide. La phase désordonnée possède un ordre à courte distance important, même au voisinage de la fusion. Dans l'alliage partiellement ordonné, les atomes en position incorrecte ne se répartissent pas d'une façon aléatoire sur l'ensemble des sous-réseaux. Ce comportement est différent de celui de certains alliages or-cuivre (2).

Nous avons montré que la trempe ne permet pas de retenir à la température ordinaire les états désordonnés et que cela rend difficile l'interprétation des propriétés plastiques des alliages trempés depuis le domaine désordonné.

L'ensemble de ces résultats montre que le processus de mise en désordre des alliages s'effectue en trois étapes :

- une transformation monophasée de la phase ordonnée par variation des paramètres d'ordre à grande et à courte distance. Cette transformation partielle s'apparente à une transformation du second ordre.

- une transformation biphasée du premier ordre, phase ordonnée $\longleftrightarrow$ phase désordonnée, au cours de laquelle les paramètres d'ordre à grande et à courte distance subissent d'importantes discontinuités qui s'accompagnent d'une chaleur latente.

- une transformation en phase unique désordonnée, jusqu'à la température du solidus de l'alliage, par variation des coefficients d'ordre à courte distance. Elle s'apparente à une transformation du second ordre.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. PIANELLI *Thèses, Nancy, (1960)*
- (2) M. GANTOIS *Thèses, Nancy, (1966)*
- (3) J. HERTZ *Thèses, Nancy, (1967)*
- (4) J. POIRSON *D.E.S., Nancy, (1970)*
- (5) A. PIANELLI *Mémoires Scientifiques Revue de Métallurgie LXIV, (1967) 267*
- (6) V.P. SHISHOKIN & BAZILEVSKI *The Physics of Metals and Metallography 15, n° 1, (1963) 71*
- (7) F.C. NIX & W. SHOCKLEY *Rev. Mod. Phys. 10, (1938) 1*
- (8) M.A. KRIVOGLAZ & SMIRNOV *The Theory of Order Disorder in Alloys MacDonald - London (1964)*
- (9) BRAGG & WILLIAMS *Proc. Roy. Soc. A 145, (1934) 699*
- (10) J.M. COWLEY *J. Appl. Phys. 21, (1950) 24*
- (11) U. DEHLINGER *Z. Anorg. Chem., 194, (1930) 223*
- (12) K. RIEDERER *Z. Metallkunde, 29, (1937) 423*
- (13) N.V. AGEEV & D.L. AGEEVA *Izvest.Akad. Nauk. SSSR (Khim) (1946) 143*
- (14) D.A. EDWARDS, W.E. WALLACE & R.S. CRAIG *J. Am. Chem. Soc. 74, (1952) 5256*
- (15) H. STEEPLE *Acta Cryst. 5, (1952) 247*
- (16) K. SCHUBERT, U. RÖSLER, W. MAHLER E. DÖRRE & W. SCHÜTT *Z. Metallkunde, 45, (1954) 643*
- (17) K. HUANG *Proc. Roy. Soc. (London) A 190, (1947) 102*
- (18) B. BORIE *Acta Cryst. 10, (1957) 89*
- (19) M.J. COOPER *Acta Cryst. (1963) 1067*
- (20) B.E. WARREN & B.L. AVERBACH *Modern Research Techniques in Physical Metallurgy p. 95 American Society for Metals, Cleveland (1953)*
- (21) B.E. WARREN *Acta Cryst., 6, (1953) 803*
- (22) F.H. HERBSTSTEIN & B.L. AVERBACH *Acta Cryst., 8, (1955) 843*
- (23) B. BORIE *Acta Cryst., 14, (1961) 566*
- (24) B.E. WARREN *X Ray Diffraction, Addison-Wesley (1969)*

- (25) C.R. HOUSKA & B.L. AVERBACH *J. Appl. Phys.* 30, (1959) 1532
- (26) G. GRUBE & E. SCHIEDT *Z. Anorg. Chem.* 194, (1930) 190
- (27) W. HUME-ROTHERY & G.V. RAYNOR *Proc. Roy. Soc. (London)* A 174, (1940) 471
- (28) M. HIRABAYASHI & al. *Nippon Kinzoku Gakkai-Shi*, 13, (1949) 6
- (29) M. HIRABAYASHI & al. *Nippon Kinzoku Gakkai-Shi*, 14, (1950) 6
- (30) A. MOORE & G.V. RAYNOR *Acta Met.* 5, (1957) 601
- (31) KUZMENKO & KALNA *Ukrain fiz. Zh.* 7, n°12 (1962) 1335
- (32) D.A. EDWARDS *J. Appl. Phys. USA*, 37, n°2 (1966) 561
- (33) G.S. KAMATH, R.S. CRAIG & W.E. WALLACE
G.S. KAMATH *Dissertation, University of Pittsburgh*
88 pages, (1960)
- (34) M. GANTOIS *Mém. Sc. Rev. Mét.* LXV, n°2 (1968) 129
- (35) M. GANTOIS *J. Appl. Cryst., Denm.* 1, n° 5 (1968) 263
- (36) C. FRANTZ & M. GANTOIS *C. R. Ac. Sc.* 264 C, (1967) 670
- (37) C. FRANTZ & M. GANTOIS *Mém. Sc. Rev. Mét.* LXVII, n° 1 (1970) 49
- (38) C. FRANTZ & M. GANTOIS *C. R. Ac. Sc.* 264 C (1967) 1927
- (39) C. FRANTZ & M. GANTOIS *C. R. Ac. Sc.* 267 B (1968) 712
- (40) C. FRANTZ & M. GANTOIS *C. R. Ac. Sc.* 270 B (1970) 80
- (41) C. FRANTZ, M. GANTOIS & A. PIANELLI *C. R. Ac. Sc.* 265 C (1967) 1019
- (42) Z.S. BASINSKI & J.W. CHRISTIAN *Acta Met.* 2, (1954) 101 et 148
- (43) TUKKFATULLIN & al. *The Physics of Metals and Metallography*, 20, n° 3 (1965) 59
- (44) J. HERTZ *C. R. Ac. Sc.* 264 C (1967) 1931
- (45) N.S. STOLOFF & R.G. DAVIES *Transactions of A.S.M.* 57, n° 1 (1964) 247
- (46) NOBLE & KIRBY *Scripta Met.* 2, n° 7 (1968) 425
- (47) TUKKFATULLIN & al. *The Physics of Metals and Metallography* 20, n° 3 (1965) 1058
- (48) R.G. DAVIES & N.S. STOLOFF *Trans. Amer. Inst. Met. Engrs.* 230, (1964) 390
- (49) C. FRANTZ, M. GANTOIS & G. LE CAER *J. Appl. Cryst., Denm. (sous presse)*
- (50) P.A. FLINN & al. *Acta Cryst.* (1954) 153
- (51) J.M. GAUTHIER *C. R. Ac. Sc.* 260, (1965) 788
- (52) J.M. GAUTHIER *IBM Etude* n° 0080 Fév. 1966 (n° 27/See 161).
- (53) Tables Internationales de Cristallographie (Méthode de Thomas et Fermi)
- (54) J.C. GACHON & J. HERTZ (Communication privée).

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS

CHAPITRE I -	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	1
I.1 -	<u>Elaboration des alliages</u>	1
I.2 -	<u>Analyses chimiques</u>	1
I.3 -	<u>Mise en condition des alliages en vue de leur examen par diffraction et diffusion des rayons X</u>	2
I.3.1 -	Cas d'une simple identification des phases	2
I.3.2 -	Cas des mesures d'intensité au goniomètre	3
I.4 -	<u>Appareils de mesure des intensités des rayons X diffractés et diffusés</u>	4
I.4.1 -	Goniomètre équipé d'un four Rigaku-Denki	4
I.4.2 -	Goniomètre "Théta 60" équipé de dispositifs de diffraction à haute et basse température	5
I.4.2.1 -	Goniomètre "Théta 60"	5
I.4.2.2 -	Dispositif de diffraction aux températures élevées	6
I.4.2.3 -	Dispositif de diffraction aux basses températures	8
CHAPITRE II -	DEFINITION DES PARAMETRES D'ORDRE A GRANDE ET A COURTE DISTANCE. STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES ORDONNEES ET DESORDONNEE. EXPRESSION THEORIQUE DES INTENSITES DIFFRACTEES ET DIFFUSEES.....	11
II.1 -	<u>L'ordre à grande distance</u>	11
II.1.1 -	Définition	11
II.1.2 -	Alliage binaire de composition équiatomique AB	12

II.1.3 - Alliages dont la composition s'écarte de la composition équiatomique AB	13
II.1.4 - Alliage binaire de composition stoechiométrique AB_3	14
II.1.5 - Alliages de compositions s'écartant de la composition stoechiométrique AB_3	14
II.2 - <u>L'ordre à courte distance dans les solutions solides de substitution</u>	15
II.2.1 - Définition	15
II.2.2 - Solution solide idéalement ordonnée	16
II.2.3 - Solution solide partiellement ordonnée .	16
II.2.4 - Solution solide désordonnée à grande distance	16
II.3 - <u>Etude des structures ordonnées et de la structure désordonnée</u>	17
II.3.1 - Structure des phases I et III ordonnées autour des compositions stoechiométriques $CdMg_3$ et Cd_3Mg	18
II.3.2 - Structure de la phase II ordonnée autour de la composition équiatomique $CdMg$	22
II.3.3 - Structure de la phase désordonnée	26
II.4 - <u>Expression théorique des intensités diffractées et diffusées</u>	26
II.4.1 - Valeur théorique des intensités diffractées	26
II.4.1.1 - Expression générale	26
II.4.1.2 - Corrections à apporter aux intensités diffractées	27
II.4.1.3 - Principe de la détermination du paramètre d'ordre à grande distance S	31
II.4.2 - Expression théorique de l'intensité diffusée par une poudre de solution solide de substitution	31
II.4.2.1 - Intensité due au désordre de substitution I_D	32
II.4.2.2 - Intensité Compton	34
II.4.2.3 - Intensité d'origine thermique et statique	35
II.4.2.4 - Principe de la détermination des paramètres d'ordre à courte distance et de taille	36

CHAPITRE III -	DIAGRAMME DE TRANSFORMATION DANS L'ETAT SOLIDE DES ALLIAGES CADMIUM-MAGNESIUM DE TENEUR COMPRISE ENTRE 20 ET 80 at. % Cd. INFLUENCE DES CONTRAINTES.	37
III.1 -	<u>Introduction</u>	37
III.2 -	<u>Techniques expérimentales et établissement du diagramme</u>	41
III.3 -	<u>Influence de contraintes appliquées sur les transformations des alliages du type CdMg₃</u>	54
III.4 -	<u>Etude des transformations de l'alliage CdMg</u>	58
III.4.1 -	Etude expérimentale de la transformation de l'alliage CdMg	58
III.4.2 -	Discussion sur le processus de transformation de l'alliage CdMg	61
CHAPITRE IV -	ETUDE QUANTITATIVE DES PARAMETRES D'ORDRE D'EQUILIBRE A GRANDE ET A COURTE DISTANCE DANS LES ALLIAGES STOECHEIOMETRIQUES CdMg ₃ ET CdMg	65
IV.1 -	<u>Etude expérimentale des intensités des rayons X diffractés</u>	65
IV.1.1 -	Mesures des intensités diffractées par un échantillon polycristallin présentant une texture d'orientation très marquée	65
IV.1.2 -	Détermination, en fonction de la température, de la moyenne quadratique de déplacement par agitation thermique et effet de taille des atomes : $\langle u_n^2 \rangle = \langle u_t^2 \rangle + \langle u_s^2 \rangle$	66
IV.1.3 -	Variations avec la température du paramètre d'ordre d'équilibre S de la phase I dans l'alliage stoechiométrique CdMg ₃	69
IV.1.4 -	Détermination, aux températures comprises entre 20 et 250°C, du degré d'ordre absolu S et des deux paramètres y_α et y_β de position des sites atomiques α et β de la phase II dans l'alliage équiatomique CdMg	71

IV.2 - Etude expérimentale des intensités des rayons X diffusés	75
IV.2.1 - Méthodes d'étalonnage des intensités diffusées	75
IV.2.2 - Exploitation des courbes d'intensité diffusée caractéristique du désordre de substitution	78
IV.2.2.1 - Analyse de Fourier	78
a) Rappel	78
b) Possibilités intrinsèques de l'analyse de Fourier ...	82
c) Influence sur la transformation d'une erreur relative constante commise sur la courbe d'intensité diffusée	84
IV.2.2.2 - Méthode des moindres carrés ..	85
IV.2.2.3 - Etude critique des deux méthodes appliquées au même exemple expérimental	89
IV.2.2.4 - Méthode des moindres carrés avec contraintes linéaires ...	92
IV.2.2.4.1 - Exposé de la méthode	92
IV.2.2.4.2 - Application à un cas expérimental: courbe d'intensité diffusée par l'alliage CdMg_3 à 264°C	98
IV.2.2.4.3 - Conclusions	101
IV.2.3 - Variations, avec la température, des coefficients d'ordre à courte distance dans les solutions solides de composition CdMg_3 (40) et CdMg	103
IV.2.3.1 - Alliage CdMg_3	103
IV.2.3.2 - Alliage CdMg	110
IV.2.3.3 - Interprétation du processus de mise en désordre dans les alliages cadmium-magnésium	115
IV.2.3 - Possibilité de conservation par trempe, à la température ordinaire, des états structuraux réalisés à haute température	117

CONCLUSIONS GENERALES	123
-----------------------------	-----

BIBLIOGRAPHIE	127
---------------------	-----

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

LA DECOMPOSITION SPINODALE D'APRES CAHN :
ASPECT THEORIQUE ET EXPERIMENTAL

NOM DE L'ETUDIANT : Monsieur FRANTZ Claude

Nature de la thèse : Docteur ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 20 Mai 1970

Le Doyen,



J. RUBY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et
ne peut en aucun cas être
vendu.

Achevé d'imprimer le 14 Mai 1970 au Service
de Documentation du Laboratoire de Métallur-
gie et Chimie du Solide associé au CNRS sous
n° 26 - Parc de Saurupt NANCY

Dépôt légal n° 11 - Faculté des Sciences, Editeur
2ème trimestre 1970
